

Preparação de Polímeros de Coordenação Porosos Multifuncionais

Joana Filipa Ribeiro Barbosa

Mestrado em Química

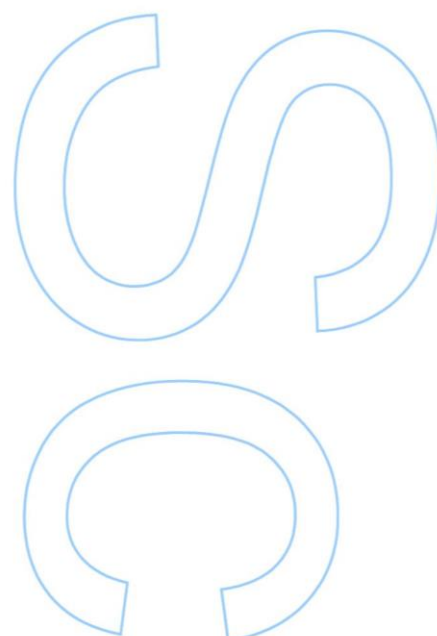
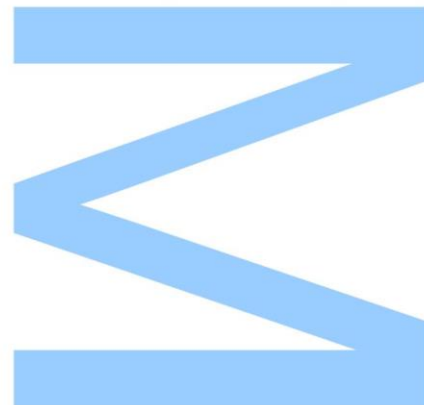
Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da
Universidade do Porto
2014

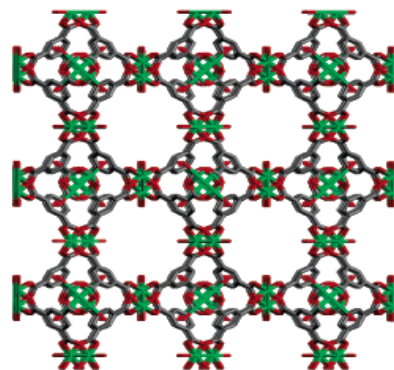
Orientador

Baltazar de Castro, Professor Catedrático, Faculdade de Ciências da
Universidade do Porto

Coorientador

Luís Cunha Silva, Investigador Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade
do Porto





Preparação de Polímeros de Coordenação Porosos Multifuncionais

Joana Filipa Ribeiro Barbosa

Mestrado em Química

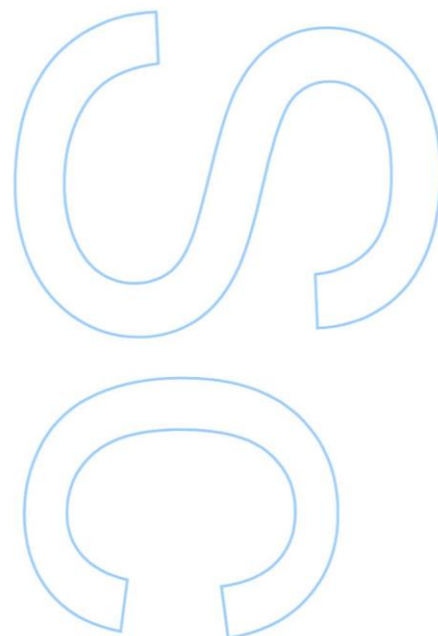
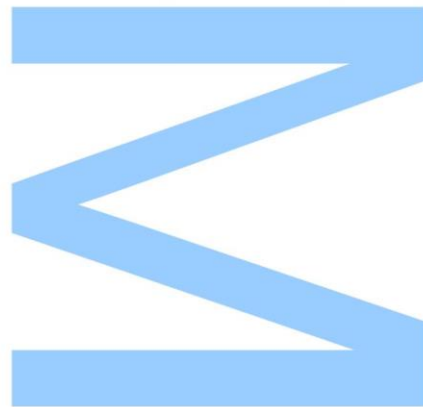
Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da
Universidade do Porto
2014

Orientador

Baltazar de Castro, Professor Catedrático, Faculdade de Ciências da
Universidade do Porto

Coorientador

Luís Cunha Silva, Investigador Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade
do Porto

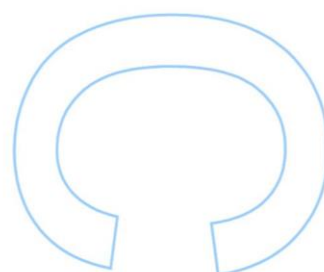
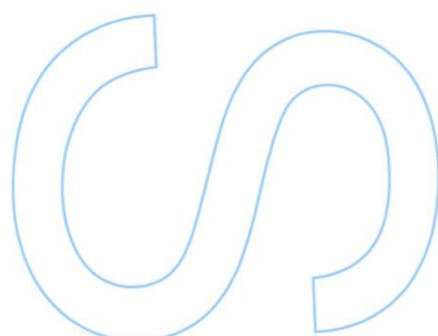
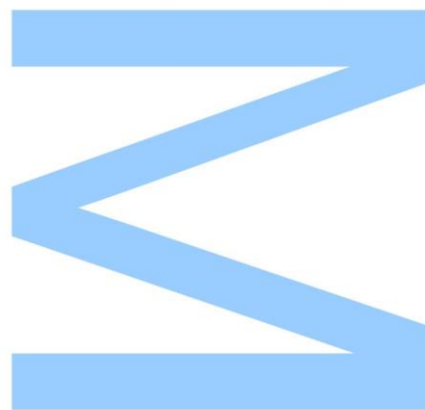




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



À minha Família e ao Eduardo

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Professor Doutor Baltazar Romão de Castro, por proporcionar o desenvolvimento de um trabalho de investigação na área dos materiais.

Ao Doutor Luís Cunha Silva, o meu maior e sentido agradecimento, pela orientação, pelos ensinamentos, pelo apoio e pela disponibilidade prestada ao longo deste trabalho.

À Doutora Salete Balula, um muito obrigada pela colaboração, orientação e conhecimento transmitido na catálise, e pela sua constante disponibilidade.

À União Europeia (fundos FEDER através do COMPETE) e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pelo apoio financeiro no âmbito dos projetos de investigação e desenvolvimento PTDC/CTM/100357/2008 (FCOMP-01-124-FEDER-013026) e EXPL/AAG-GLO/1448/2012.

Aos colegas de laboratório, Carla e Susana, agradeço o acolhimento, a simpatia, a amizade e o bom ambiente de trabalho, e principalmente ao André Barbosa, por me ter auxiliado no laboratório.

Gostaria de expressar o meu profundo agradecimento às minhas queridas amigas, Diana Julião, Mariana Paredinha, Francisca Coelho, Tânia Pinto, Catarina Oliveira, pela grande amizade que nos une, pelo companheirismo ao longo destes anos e pelo apoio nos momentos bons e menos bons.

A todos os meus amigos que me acompanharam, deram apoio e confiança para seguir em frente, principalmente ao Roger.

O meu agradecimento muito especial ao Eduardo, por todo o amor, carinho e paciência, pela coragem que sempre me transmitiu e pelo apoio nos momentos mais difíceis.

A toda a minha família, em especial aos meus pais e ao meu irmão, pelo amor, compreensão e apoio incondicional.

À minha madrinha Laura Barbosa Felícia, a estrela mais brilhante do meu céu.

*“Há gente que fica na história,
Da história da gente”*
Jorge Fernando

Resumo

Os polímeros de coordenação porosos têm atraído uma atenção notável de investigadores de várias áreas científicas devido às suas topologias estruturais únicas e propriedades funcionais. São sistemas infinitos formados por iões metálicos ou aglomerados de iões de metais (clusters) e ligandos orgânicos polifuncionais, formando estruturas de coordenação poliméricas uni- (1D), di- (2D) e tri-dimensionais (3D). A variação da natureza e da funcionalidade do ligando, o átomo de metal e as diversas condições da síntese deram origem à formação de um grande número de compostos porosos com uma variedade de propriedades. Estes materiais apresentam várias características interessantes, tais como elevada área de superfície, tamanhos de poros ajustáveis e diversidade estrutural, o que os torna compostos promissores para potenciais aplicações em catálise, separação e armazenamento de gases, sensores óticos, entre outros.

Os objetivos principais deste trabalho de investigação centraram-se no desenvolvimento e otimização de métodos para a preparação de polímeros de coordenação porosos, energeticamente mais sustentáveis, e na exploração da sua potencialidade como materiais de suporte para preparação de catalisadores heterogéneos ativos em reações de oxidação.

Inicialmente, preparou-se e caracterizou-se uma série de polímeros de coordenação, com Cu(II) e derivados de ácidos benzeno-polycarboxílicos: Cu-Trim [benzeno-1,3,5-tricarboxilato de cobre (II)], Cu-Tere [benzeno-1,4-dicarboxilato de cobre (II)], Cu-Atere [benzeno-2-amino-1,4-dicarboxilato de cobre (II)] e Cu-Isot [benzeno-1,3,5-tricarboxilato de cobre (II)]. A preparação destes materiais foi efetuada a partir de sínteses solvotérmica, assistida por micro-ondas e à temperatura ambiente (apenas para Cu-Trim). Estes compostos foram caracterizados por espectroscopia vibracional de infravermelho, por difração de raios-X de pó e microscopia eletrónica de varrimento.

Posteriormente, prepararam-se dois materiais compósitos usando o polímero de coordenação poroso Cu-Trim como suporte sólido para encapsulação de polioxometalatos, $PW_{11}@Cu\text{-Trim}$ e $PW_{11}Co@Cu\text{-Trim}$. Estes materiais compósitos foram caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho, difração de raio-X de pó, microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de energia dispersiva, e foram estudados como potenciais catalisadores heterogéneos em diversas reações de oxidação.

Abstract

Porous coordination polymers have attracted significant attention of researchers of several scientific areas as consequence of their unique structural topologies and functional properties. This family of materials with structures build up with metal ions or metal ion clusters and polyfunctional organic ligands to form extended polymeric frameworks: one- (1D), two- (2D) and three-dimensional (3D) networks. The variation of character and functionality of the ligand, metal centre and synthetic parameters has given rise to a large number of novel porous compounds with a variety of properties. These materials exhibit several interesting features such as high surface areas, tunable pore sizes and structural diversity, which make them promising compounds for potential applications in catalysis, gas separations and storage, optical sensors, and others.

The main objectives of this research work were focused in the development and optimization of methods to the preparation of porous coordination polymers energetically more sustainable, and in the exploration of their potential as solid support materials to prepare active heterogeneous catalysts in oxidation reactions.

The first part of this thesis concerns the preparation and characterization of a series of Cu(II) coordination polymers derived from benzene-polycarboxylic acids: Cu-Trim [copper (II) benzene-1,3,5-tricarboxylate], Cu-Tere [copper (II) benzene-1,4-dicarboxylate], Cu-Atere [copper (II) 2-aminobenzene-1,4-dicarboxylate] and Cu-Isof [copper (II) benzene-1,3-dicarboxylate]. The materials were prepared and isolated from hidro/solvothermal synthesis, microwave assisted synthesis and at room temperature synthesis (only for Cu-Trim). These compounds were characterized by infrared vibrational spectroscopy, powder X-ray diffraction and scanning electron microscopy.

Secondly, the 3D porous coordination polymer Cu-Trim was used as support solid of polyoxometalates leading to two new composite, $PW_{11}@Cu-Trim$ and $PW_{11}Co@Cu-Trim$. These materials were characterized by infrared vibrational spectroscopy, powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, with energy dispersive spectroscopy (EDS), and were evaluated as potential heterogeneous catalysts for oxidation reaction.

Índice Geral

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
ÍNDICE GERAL	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XVI
ABREVIATURAS	XVII

Capítulo 1

1.1 Polímeros de Coordenação Porosos	2
1.1.1 Centros metálicos	8
1.1.2 Ligandos orgânicos	9
1.1.3 Contra-íões e moléculas de solvente	11
1.2 Métodos de Síntese	12
1.2.1 Síntese hidro/solvotérmica	12
1.2.2 Síntese assistida por micro-ondas	14
1.2.3 Síntese por difusão lenta	16
1.2.4 Síntese ionotérmica	17
1.3 Aplicações	18
1.3.1 Catálise	18
1.3.2 Adsorção seletiva e separação de gases	21
1.4 Objetivos do Trabalho	24
1.5 Referências	25

Capítulo 2

2.1 Introdução	30
2.1.1 Polímero de coordenação cobre-trimesato	31
2.1.2 Polímero de coordenação cobre-tereftalato	32
2.1.3 Polímero de coordenação cobre-aminotereftalato	33
2.1.4 Polímero de coordenação cobre-isoftalato	33
2.1.5 Métodos de síntese	34
2.2 Caracterização de Polímeros de Coordenação Porosos	35
2.2.1 Espectroscopia de infravermelho	35

2.2.1.1	Cobre-Trimesato	35
2.2.1.2	Cobre-Tereftalato	36
2.2.1.3	Cobre-Aminotereftalato	38
2.2.1.4	Cobre-Isoftalato	39
2.2.2	Difração de raio-X de pós	40
2.2.2.1	Cobre-Trimesato	40
2.2.2.2	Cobre-Tereftalato	41
2.2.2.3	Cobre-Aminotereftalato	42
2.2.2.4	Cobre-Isoftalato	43
2.2.3	Microscopia eletrônica de varrimento	44
2.2.3.1	Cobre-Trimesato	44
2.2.3.2	Cobre-Tereftalato	46
2.2.3.3	Cobre-Aminotereftalato	47
2.2.3.4	Cobre-Isoftalato	48
2.3	Referências	49
 Capítulo 3		
3.1	Introdução	53
3.2	Caraterização dos Compósitos	56
3.2.1	Compósito com polioxometalatos do tipo monolacunar	56
3.2.2	Compósito com polioxometalatos do tipo mono-substituído de cobalto	60
3.3	Referências	63
 Capítulo 4		
4.1	Introdução	65
4.2	Estudos Catalíticos com Cobre-Trimesato: Otimização do Sistema	66
4.3	Estudos Catalíticos com os Compósitos POMs@Cobre-Trimesato	68
4.3.1	Compósito com polioxometalatos do tipo monolacunar	68
4.3.2	Compósito com polioxometalatos do tipo mono-substituído de cobalto	70
4.4	Referências	72
 Capítulo 5		
	Considerações Finais	74
 Capítulo 6		
6.1	Reagentes e Solventes	77

6.2 Equipamentos e Métodos	78
6.3 Síntese dos Polímeros de Coordenação	79
6.4 Síntese dos Compósitos $PW_{11}@Cu\text{-Trim}$ e $PW_{11}Co@Cu\text{-Trim}$	81
6.5 Estudos Catalíticos	82
6.6 Referências	83
Anexo	84

Índice de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 – Representação gráfica do número de publicações científicas disponíveis na base de dados Scopus, em procura geral do termo “coordination polymer” até Agosto de 2014	3
Figura 1.2 - Esquema representativo da formação de polímeros de coordenação multidimensionais: 1D – Unidimensional, 2D – Bidimensional e 3D – Tridimensional; Referência [1]	4
Figura 1.3 - Esquema das sínteses dos polímeros de coordenação $[[\text{CdL}(\text{DMF})_2]\cdot 0,5\text{DMF}]_n$ (1) e $[[\text{Cd}_3\text{L}_3(\text{DMF})_4]\cdot 0,5\text{DMF}]_n$ (2); Referência [13]	5
Figura 1.4 - Representação da estrutura da rede 3D dos polímeros de coordenação A, B e C; estrutura em camada 2D do polímero de coordenação D e estrutura em cadeia 1D do polímero de coordenação E; Referência [20]	6
Figura 1.5 - Algumas geometrias de coordenação de metais de transição; Referência [6]	8
Figura 1.6 - Geometrias de coordenação características de lantanídeos; Referência [23]	9
Figura 1.7 - Exemplos de ligandos orgânicos utilizados para a preparação de polímeros de coordenação porosos; desenhados com recurso ao software ChemBioDraw 13.0	10
Figura 1.8 - Representação esquemática do empacotamento cristalino do polímero de coordenação $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{Er}(\text{pydc})_2]\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, com catiões $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ presentes nos seus espaços vazios; Referência [26]	11
Figura 1.9 - Instrumentação utilizada na síntese solvotérmica: forno (à esquerda), a) Autoclave de aço; b) Reator de Teflon (à direita)	13
Figura 1.10 - Representação da estrutura do polímero de coordenação poroso $\text{Ca}_2(1,3\text{-bdc})_2(\text{nmp})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; Referência [35]	13
Figura 1.11 - Equipamento de micro-ondas	15
Figura 1.12 - Imagens de SEM do material MOF-5 obtido a 95 °C durante 9 minutos; Referência [42]	15
Figura 1.13 - Estrutura cristalina de $[(\text{Co}(\text{NCS})_2(3,4'\text{-dpk})_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ obtida por síntese por difusão lenta. Referência [45]	16

- Figura 1.14** - Representação do empacotamento cristalino, a estrutura 3D aniônica [Mn(btc)] está representado a laranja, e a amarelo o catião 1-etil-3-metilimidazólio (emi); Referência [51] _____ 17
- Figura 1.15** - Estrutura cristalina do $[\text{Cd}(\text{4btapa})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}]_n$ com ausência de átomos de hidrogénio (à esquerda); Representação dos grupos amida na superfície do canal e a sua interação com as moléculas de água por pontes de hidrogénio. A laranja estão representados os átomos de cádmio, a vermelho os átomos de oxigénio, a azul os átomos de azoto, a cinzento os átomos de carbono e a lilás os átomos de hidrogénio (à direita). Referência [10] _____ 19
- Figura 1.16** - Reação de condensação de Knoevenagel; Referência [57] _____ 19
- Figura 1.17** - Representação das unidades de construção primárias pertencentes ao MIL-101, o ligando tereftalato e o centro metálico crómio (III) (em cima); Estrutura do anião do tipo Keggin $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ (PW_{11} ; em baixo); Referência [60] _____ 20
- Figura 1.18** - Representação da unidade de construção secundária $\text{Zn}_4\text{O}(\text{COO})_6$ coordenada aos seis ligandos 9,10-antracenodicarboxilato (à esquerda); Imagem da estrutura do PCN-13 na direção [1,0,0] mostrando os microporos (à direita). Representação dos átomos de carbono com a cor cinza, os átomos de oxigénio a vermelho e os átomos de zinco a azul. Referência [70] _____ 22
- Figura 1.19** - Esquema do mecanismo de adsorção do polímero MAMS-1. Referência [71] _____ 23

Capítulo 2

- Figura 2.1** - Representação das estruturas químicas dos ligandos orgânicos utilizados nas sínteses dos polímeros de coordenação porosos; A – Ácido trimésico, H_3Trim ; B – Ácido tereftálico, H_2Tere ; C – Ácido 2-aminotereftálico, H_2Atere ; D – Ácido Isoftálico, H_2Isof . Desenhados com recurso ao software ChemBioDraw 13.0 _____ 30
- Figura 2.2** - (**Esquerda**) Unidade dimérica de cobre-tetracarboxilato; (**Direita**) Estrutura do polímero de coordenação Cu-Trim, na qual estão representados os átomos de cobre a verde, os átomos de oxigénio a vermelho e os átomos de carbono a cinzento. Os átomos de hidrogénio não foram representados; Referência [10, 14] _____ 31
- Figura 2.3** - (**Esquerda**) Dímero de catiões de cobre coordenados com os aniões tereftalatos e com moléculas de DMF. Os átomos representados são os seguintes: cobre com a cor azul, oxigénio com a cor vermelha, carbono com a cor cinzenta e azoto com

a cor verde. Os átomos de hidrogénio não foram exibidos; **(Direita)** Representação da estrutura cristalina do polímero Cu-Tere, adaptado da referência [26, 31]

_____ 32

Figura 2.4 - (Esquerda) Representação do centro metálico no qual estão coordenados os ligandos ácido isoftálico; **(Direita)** Esquema da rede cristalina do polímero Cu-Tere; Referência [39, 42] _____ 34

Figura 2.5 - Espetros de absorção no infravermelho correspondentes ao ligando trimésico e aos materiais Cu-Trim sintetizados pelos diversos métodos _____ 35

Figura 2.6 - Espetros de absorção no infravermelho correspondentes ao ligando tereftálico e aos compostos Cu-Tere sintetizados pelos métodos: ST – síntese solvotérmica; MW – síntese assistida por micro-ondas _____ 37

Figura 2.7 - Espetros de infravermelhos do ligando ácido 2-aminotereftálico e dos polímeros de coordenação Cu-Atere; ST – síntese solvotérmica; MW – síntese assistida por micro-ondas _____ 38

Figura 2.8 - Espetros de infravermelhos do ligando isoftálico e dos materiais Cu-Isof preparados pelos métodos: ST – síntese solvotérmica; MW – síntese assistida por micro-ondas _____ 39

Figura 2.9 - Difractogramas de raios-X de pós dos polímeros de coordenação Cu-Trim obtidos por síntese solvotérmica, assistida por micro-ondas e à temperatura ambiente _____ 40

Figura 2.10 - Difractogramas de raios-X de pós dos polímeros de coordenação preparados a partir das sínteses solvotérmica e assistida por micro-ondas _____ 41

Figura 2.11 - Difractogramas de raios-X de pós dos materiais Cu-Atere preparados por síntese solvotérmica (ST) e assistida por micro-ondas (MW) _____ 42

Figura 2.12 - Difractogramas de raios-X de pós dos materiais Cu-Isof isolados por síntese solvotérmica e assistida por micro-ondas _____ 43

Figura 2.13 - Imagens de SEM dos materiais Cu-Trim preparados; **A)** e **B)** Cu-Trim ST; **C)** e **D)** Cu-Trim MW; **E)** e **F)** Cu-Trim TA _____ 45

Figura 2.14 - Imagens de SEM dos polímeros de coordenação Cu-Tere obtidos pelas diferentes sínteses; **A)** e **B)** Cu-Tere ST; **C)** e **D)** Cu-Tere MW _____ 46

Figura 2.15 - Imagens de SEM dos materiais Cu-Atere preparados **A)** e **B)** Cu-Atere ST; **C)** e **D)** Cu-Atere MW _____ 47

Figura 2.16 - Imagens de SEM dos materiais Cu-Isof preparados; **A)** e **B)** Cu-Isof ST; **C)** e **D)** Cu-Isof MW _____ 48

Capítulo 3

Figura 3.1 - Representação do anião do tipo Keggin e as diferentes designações dos átomos de oxigénio	54
Figura 3.2 - Representação das estruturas poliédricas de a) anião do tipo Keggin, b) anião monolacunar, c) anião mono-substituído; os círculos vermelhos representam os átomos de oxigénio da lacuna	54
Figura 3.3 - Espetros de infravermelho do polímero de coordenação Cu-Trim, do polioxometalato PW_{11} e do material compósito $PW_{11}@Cu-Trim$	57
Figura 3.4 - Difractogramas de raios-X de pós do material poroso Cu-Trim e do $PW_{11}@Cu-Trim$	58
Figura 3.5 - Imagens de SEM de A) compósito $PW_{11}@Cu-Trim$ e B) material Cu-Trim	58
Figura 3.6 - Espectro de EDS do compósito $PW_{11}@Cu-Trim$	59
Figura 3.7 - Espetros de infravermelhos do polímero de coordenação Cu-Trim, do polioxometalato $PW_{11}Co$ e do material compósito $PW_{11}Co@Cu-Trim$	60
Figura 3.8 - Difractogramas de raios-X de pós de compósito $PW_{11}Co@Cu-Trim$ e do polímero de coordenação Cu-Trim	61
Figura 3.9 - Imagens de SEM de A) compósito $PW_{11}Co@Cu-Trim$ e B) polímero de coordenação Cu-Trim	62
Figura 3.10 - Espectro EDS obtido na análise do compósito $PW_{11}Co@Cu-Trim$	62

Capítulo 4

Figura 4.1 - Equação química da reação de oxidação do álcool benzílico catalisada pelo material Cu-Trim	66
Figura 4.2 - Equação química da reação de oxidação do cis-cicloocteno catalisada pelo compósito $PW_{11}@Cu-Trim$	69
Figura 4.3 - Equação química da reação de oxidação do estireno catalisada pelo compósito $PW_{11}Co@Cu-Trim$; A – Benzaldeído; B – Acetofenona	70
Figura 4.4 - Variação da conversão do estireno ao longo do tempo para a reação de oxidação de estireno, catalisada por $PW_{11}Co@Cu-Trim$, na presença de TBHP como oxidante, a 50 °C	71

Anexo

Figura A.1 - Espectros de absorção no infravermelho, no intervalo de número de onda 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , correspondentes ao ligando trimésico e aos materiais Cu-Trim sintetizados pelos diversos métodos _____ 86

Figura A.2 - Espectros de absorção no infravermelho correspondentes ao ligando tereftálico e aos compostos Cu-Tere sintetizados pelos métodos: ST – síntese solvotérmica; MW – síntese assistida por micro-ondas, no intervalo de número de onda 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} _____ 86

Figura A.3 - Espectros de infravermelhos do ligando ácido 2-aminotereftálico e dos polímeros de coordenação Cu-Atere; ST – síntese solvotérmica; MW – síntese assistida por micro-ondas, no intervalo de número de onda 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} _____ 87

Figura A.4 - Espectros de infravermelhos no intervalo de número de onda 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , do ligando ácido 2-aminotereftálico e dos polímeros de coordenação Cu-Atere; ST – síntese solvotérmica; MW – síntese assistida por micro-ondas _____ 87

Figura A.5 - Espectros de infravermelho do polímero de coordenação Cu-Trim, do polioxometalato PW_{11} e do material compósito $\text{PW}_{11}@\text{Cu-Trim}$, no intervalo de número de onda 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} _____ 88

Figura A.6 - Espectros de infravermelhos do polímero de coordenação Cu-Trim, do polioxometalato PW_{11}Co e do material compósito $\text{PW}_{11}\text{Co}@\text{Cu-Trim}$, no intervalo de número de onda 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} _____ 88

Índice de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1 - Sistematização dos diferentes métodos de síntese e condições experimentais utilizadas na preparação dos diversos polímeros de coordenação____ 34

Tabela 2.2 - Bandas de absorção no infravermelho do ácido trimésico e dos compostos sintetizados pelas variadas sínteses _____ 36

Tabela 2.3 - Bandas de absorção no infravermelho do ácido tereftálico e dos materiais preparados _____ 37

Tabela 2.4 - Bandas de absorção no infravermelho atribuídas ao ligando livre e aos polímeros de coordenação preparados _____ 38

Tabela 2.5 - Bandas vibracionais correspondentes ao ligando e aos polímeros de coordenação preparados _____ 40

Capítulo 3

Tabela 3.1 - Fórmulas moleculares e denominações dos polioxometalatos usados neste trabalho _____ 55

Tabela 3.2 - Bandas de absorção no infravermelho (cm^{-1}) do POM PW_{11} (retiradas da literatura) e do compósito $\text{PW}_{11}@\text{Cu-Trim}$ (experimentais) _____ 56

Tabela 3.3 - Bandas de absorção no infravermelho (cm^{-1}) do POM PW_{11}Co (retiradas da literatura) e do compósito $\text{PW}_{11}\text{Co}@\text{Cu-Trim}$ (experimentais) _____ 60

Capítulo 4

Tabela 4.1 - Condições reacionais usadas na oxidação do álcool benzílico catalisada com diferentes quantidades de catalisador, na presença de TEMPO como co-catalisador e TBHP como oxidante, a 80 °C _____ 67

Tabela 4.2 - Condições reacionais usadas na oxidação do álcool benzílico catalisada por Cu-Trim, na presença de TEMPO como co-catalisador e alterando a quantidade de TBHP (oxidante), a 80 °C _____ 67

Tabela 4.3 - Condições reacionais usadas na oxidação do álcool benzílico catalisada por Cu-Trim, na presença de diferentes quantidades de TEMPO como co-catalisador e usando-se TBHP como oxidante, a 80 °C _____ 67

Tabela 4.4 - Conversão ao fim de 24 h de reação para a oxidação do cis-cicloocteno em diferentes condições de reação, catalisadas por $\text{PW}_{11}@\text{Cu-Trim}$, utilizando o H_2O_2 ou o TBHP como oxidante e o TEMPO como co-catalisador _____ 69

Abreviaturas

Compostos

Cu-Atere	Benzeno-2-amino-1,4-dicarboxilato de cobre (II) (Cobre-Aminotereftalato)
Cu-Isof	Benzeno-1,3-dicarboxilato de cobre (II) (Cobre-Isoftalato)
Cu-Tere	Benzeno-1,4-dicarboxilato de cobre (II) (Cobre-Tereftalato)
Cu-Trim	Benzeno-1,3,5-tricarboxilato de cobre (II) (Cobre-Trimesato)
DMF	Dimetilformamida
H ₂ -Atere	Ácido 2-aminobenzeno-1,4-dicarboxílico (ácido 2-aminotereftálico)
H ₂ -Isof	Ácido benzeno-1,3-dicarboxílico (ácido isoftálico)
H ₂ -Tere	Ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (ácido tereftálico)
H ₃ -Trim	Ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (ácido trimésico)
H ₂ adc	Ácido 9,10-antracenodicarboxílico
H ₂ bbdc	Ácido 5-terc-butil-1,3-benzenodicarboxílico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidróxido
TBHP	Terc-butil hidroperóxido
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo

Abreviações e Acrónimos

1D	Uni-dimensional
2D	Bi-dimensional
3D	Tri-dimensional
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
FT-IR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
MAMS	Mesh-Adjustable Molecular Sieve
MIL	Materials of the Institute Lavoisier
MOF	Redes Metal-Orgânico
MW	Síntese assistida por micro-ondas
PC	Polímero de Coordenação
PCN	Porous Coordination Network
PCP	Polímero de Coordenação Poroso
POM	Polioxometalato
SBU	Unidade Secundária de Construção

SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento
ST	Síntese solvotérmica
TA	Síntese à temperatura ambiente
XRD	Difração de Raios-X

Símbolos

T	Temperatura
δ	Deformação
ν	Estiramento
ν_s	Estiramento simétrico
ν_{as}	Estiramento assimétrico
Θ	Ângulo do feixe incidente

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Polímeros de Coordenação Porosos

Nos últimos anos assistiu-se a um progresso notável no desenvolvimento de polímeros de coordenação (PCs) em resultado da elevada atenção da comunidade científica, das áreas de Química, Física e Ciência dos Materiais por estes materiais híbridos (Figura 1.1).¹

Os polímeros de coordenação também conhecidos por redes de coordenação, são sistemas infinitos constituídos pelas unidades primárias de construção, os iões metálicos e os ligandos orgânicos multidentados, por meio de ligações de coordenação.^{2,3} A descoberta dos primeiros compostos apelidados de polímeros de coordenação foi atribuída a Tomic, que em 1965 publicou o primeiro trabalho científico com este tipo de materiais.⁴ Os polímeros de coordenação sintetizados eram formados por ácidos carboxílicos aromáticos e por centros metálicos, tais como zinco, ferro e níquel, e apresentavam características como elevada estabilidade térmica. Também neste ano, Biondi e seus colaboradores desenvolveram uma investigação científica sobre o tricianometaneto de cobre (II), tendo-o classificado como um composto polimérico cristalino.⁵

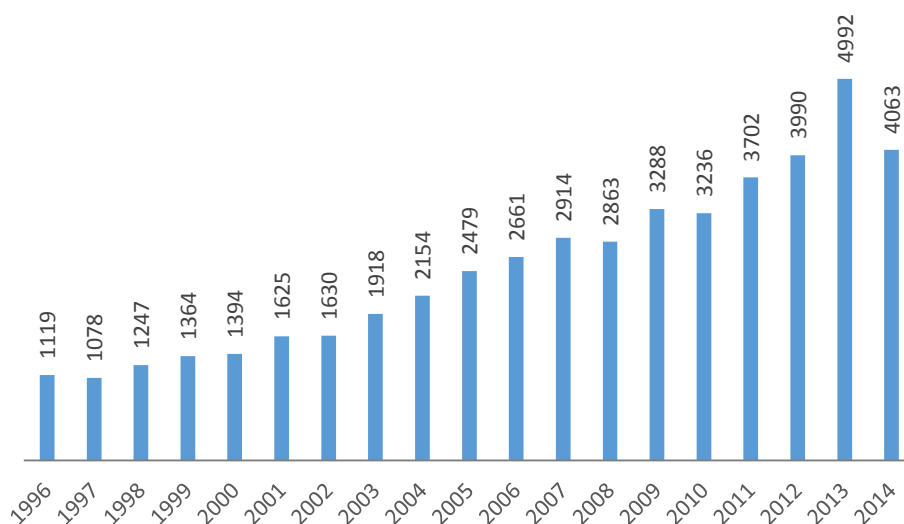


Fig.1.1 – Representação gráfica do número de publicações científicas disponíveis na base de dados *Scopus*, em procura geral do termo “coordination polymer” até Agosto de 2014.

A pesquisa mais detalhada sobre polímeros de coordenação começou a aumentar consideravelmente a partir do início dos anos 90. Até meados dessa década a investigação e desenvolvimento eram centradas principalmente em dois tipos de materiais porosos, os zeólitos (sólidos microporosos inorgânicos) e os carvões

ativados (materiais baseados em carbono). Os zeólitos são sólidos cristalinos com estruturas tridimensionais bem ordenadas. São aluminossilicatos alcalinos hidratados ou aluminossilicatos alcalino-terrosos hidratados, com fórmula geral $M_{x/n}^{n+}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-} \cdot wH_2O$ (M = catiões).¹ A sua construção é conseguida através dos vértices TO_4 ($T = Al, Si$) dos tetraedros, que conjugados formam espaços vazios onde se inserem as moléculas de água e os catiões. Quando as moléculas de água são eliminadas ou removidas a estrutura permanece praticamente inalterada e geram-se as cavidades ou poros. Os zeólitos são amplamente aplicados em catálise heterogénea e em separação/armazenamento de gases. Os carvões ativados são materiais que possuem elevada porosidade e elevada área superficial específica, embora não tenham estruturas ordenadas. São constituídos por uma rede entrelaçada de camadas hexagonais defeituosas de carbono, nas quais se ligam grupos funcionais simples ou heteroátomos. Estes materiais porosos de carbono são muito utilizados, por exemplo em separação e armazenamento de gases, na purificação de água e na remoção e recuperação de solvente, entre outras aplicações.^{1,6,7}

Para além dos dois materiais porosos referidos anteriormente, desenvolveu-se uma nova classe designada polímeros de coordenação porosos (PCPs). A utilização do método “bottom-up” permitiu selecionar uma combinação de unidades primárias de construção, de forma a produzir o tipo de rede desejado com características comuns aos materiais inorgânicos e orgânicos porosos. Os polímeros de coordenação porosos possuem poros regulares uma propriedade comum aos zeólitos e, têm elevada porosidade que também é uma propriedade relevante encontrada nos carvões ativados. Ao contrário dos zeólitos e dos carvões ativados que possuem redes consideravelmente rígidas, os polímeros de coordenação porosos podem apresentar uma notável flexibilidade estrutural nas suas redes.⁶ Os polímeros de coordenação porosos detêm propriedades únicas como a cristalinidade, a interação de coordenação entre o metal-ligando e a porosidade. Como são materiais com estruturas bem definidas possuem elevada cristalinidade, que permite estabelecer frequentemente a relação propriedade-estrutura. A presença das ligações metal-ligando e as características do próprio ligando permitem que o material tenha porosidade permanente, sendo possível em variados casos remover as moléculas do solvente sem que a estrutura seja destruída. Estas características permitiram a classificação destes materiais em três gerações: na primeira geração, o sistema poroso é suportado por moléculas “hóspedes”, que quando removidas destroem a estrutura; já na segunda geração, o sistema poroso é mais robusto e mesmo após remoção das moléculas “hóspedes” mantem-se inalterado; por fim, os materiais pertencentes à terceira

geração são caracterizados por um sistema de poros flexível capaz de se adaptar às moléculas “hóspedes”.⁸

O polímero de coordenação poroso é constituído por dois componentes principais (unidades primárias de construção), os centros metálicos e os ligandos de natureza orgânica. Estes sistemas infinitos são compostos cristalinos construídos a partir de iões metálicos (ou aglomerados de centros metálicos) com ligandos orgânicos multidentados unidos por ligações de coordenação, formando redes uni- (1D), bi- (2D) ou tri- (3D) dimensionais (Figura 1.2). Geralmente, os polímeros de coordenação porosos com redes 3D são designados por redes metal-orgânico (do inglês “*Metal-Organic Framework*”, MOF).^{9,10}

Nas redes 1D o ião metálico está coordenado a dois ligandos que se ligam alternadamente formando uma estrutura linear em cadeia. As redes 2D são obtidas quando três ou quatro ligandos se ligam ao centro metálico onde a direção das ligações ocorre em dois sentidos (em camada) como nas geometrias trigonal planar ou quadrada plana. Por último, nas redes 3D a geometria final é fortemente condicionada pela geometria do ião metálico dada à natureza rígida dos ligandos orgânicos, conduzindo a estruturas em rede originadas frequentemente pelas geometrias tetraédricas e octaédricas. Estas redes representam uma nova classe de materiais híbridos inorgânicos-orgânicos porosos e cristalinos, formados por “automontagem” das suas unidades primárias de construção, resultando em diversas estruturas variadas.^{2,11,12}

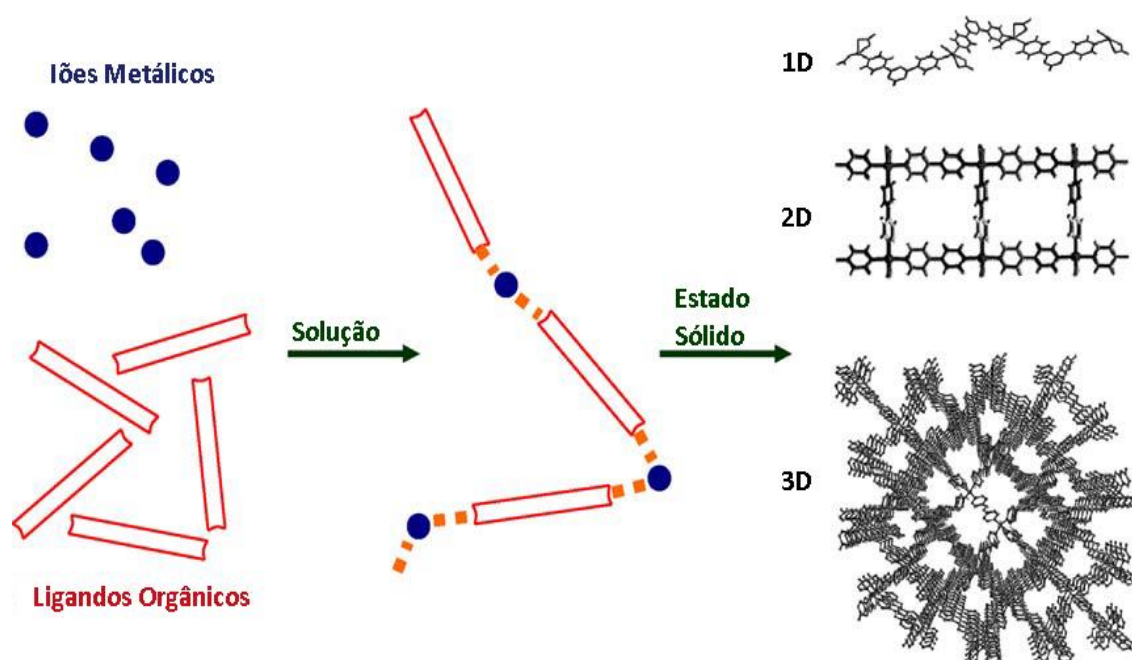


Fig.1.2 – Esquema representativo da formação de polímeros de coordenação multidimensionais: 1D – Unidimensional, 2D – Bidimensional e 3D – Tridimensional.

Referência [1].

Um dos objetivos fundamentais na síntese e preparação de polímeros de coordenação porosos é a obtenção de materiais de elevada cristalinidade, para possibilitar a determinação inequívoca da sua estrutura final. Além das características dos centros metálicos e ligandos orgânicos, já referidos a temperatura e o solvente são parâmetros reacionais que influenciam a formação, estrutura e dimensionalidade dos polímeros de coordenação.

Temperatura

Tendo em vista o estudo da influência da temperatura na estrutura final de materiais deste tipo, Liu e seus colaboradores¹³ desenvolveram um estudo com compostos azobenzenocarboxílicos, no qual prepararam dois polímeros de coordenação de cádmio(II) a partir do acetato de cádmio(II) dihidratado ($\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com o ácido 3,3'-azodibenzóico (H_2L) numa solução de dimetilformamida (DMF): $[\text{CdL}(\text{DMF})_2] \cdot 0,5\text{DMF}]_n$ (**1**) e $[\text{Cd}_3\text{L}_3(\text{DMF})_4] \cdot 0,5\text{DMF}]_n$ (**2**). As reações ocorreram sob condições solvotérmicas durante 4 dias a diferentes temperaturas, o material **1** a 100 °C e o material **2** a 120 °C (Figura 1.3). Este estudo revelou que a temperatura é um fator determinante na construção de polímeros de coordenação uma vez que uma ligeira alteração na temperatura de síntese originou materiais diferentes e estruturalmente distintos.

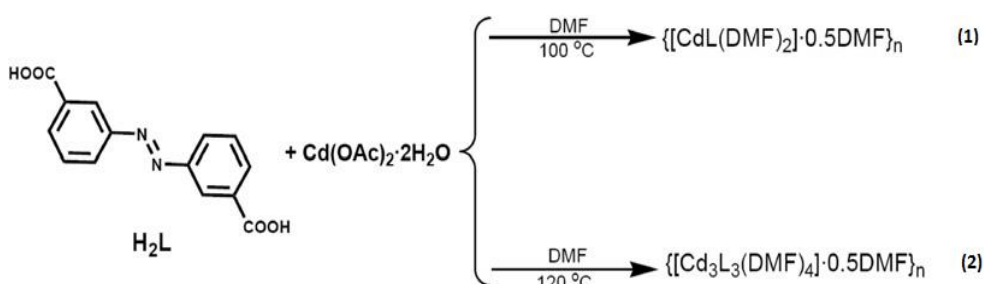


Fig.1.3 – Esquema das sínteses dos polímeros de coordenação $[\text{CdL}(\text{DMF})_2] \cdot 0,5\text{DMF}]_n$ (**1**) e $[\text{Cd}_3\text{L}_3(\text{DMF})_4] \cdot 0,5\text{DMF}]_n$ (**2**).

Referência [13].

Solvente

O efeito do solvente constitui também uma grande influência na construção dos materiais deste tipo, pois afeta a estrutura e dimensionalidade da rede e até mesmo as propriedades dos polímeros de coordenação. Os parâmetros que contribuem para o efeito do solvente sobre estes compostos são: i) solubilidade dos ligandos em

solventes orgânicos, ii) proporção do solvente, iii) polaridade do solvente.^{14,15} A polaridade do solvente influencia a “automontagem” da estrutura de rede, devido às interações das moléculas de solvente na estrutura cristalina, quando o solvente não está coordenado ao centro metálico.^{16,17,18,19}

Hou e seus colaboradores²⁰ prepararam uma nova família de polímeros de coordenação de cádmio, por síntese solvotérmica: $[[\text{Cd}(\text{bib})(5\text{-Br-H}_2\text{ip})]\cdot\text{EtOH}]_n$ (**A**), $[[\text{Cd}_{0.5}(\text{bib})_{0.5}(5\text{-BrH}_2\text{ip})_{0.5}]_3\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (**B**), $[\text{Cd}_2(\text{bib})(5\text{-Br-H}_2\text{ip})_2(\text{MeOH})]_n$ (**C**), $[[\text{Cd}(\text{bib})_{0.5}(5\text{-Br-H}_2\text{ip})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (**D**), e $[\text{Cd}(\text{bib})_{0.5}(5\text{-BrH}_2\text{ip})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**E**), (5-BrH₂ip = ácido 5-bromoisoftálico, bib = 1,4-bis(2-metil-imidazole-1-il)butano) (Figura 1.4). As reações ocorreram mantendo inalteradas todas as condições reacionais, com exceção dos solventes: no composto **A** utilizou-se etanol, no composto **B** água, no composto **C** metanol, no composto **D** uma mistura de etanol/água e no composto **E** uma mistura de metanol/água.

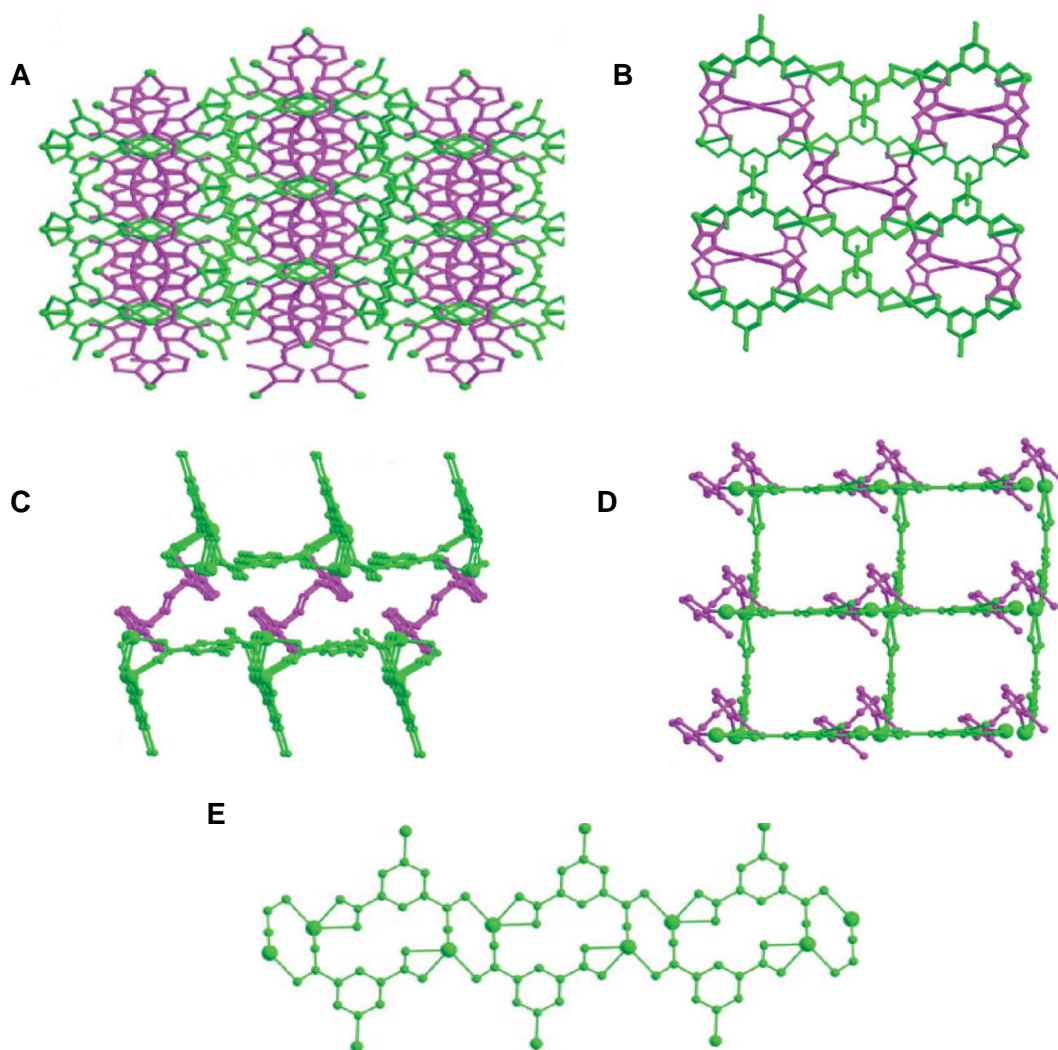


Fig. 1.4 – Representação da estrutura da rede 3D dos polímeros de coordenação **A**, **B** e **C**; estrutura em camada 2D do polímero de coordenação **D** e estrutura em cadeia 1D do polímero de coordenação **E**.

Referência [20].

Esta série de polímeros de coordenação preparados comprova que os solventes utilizados foram determinantes no ambiente de coordenação do centro metálico e no modo de ligação do ligando 5-Br-H₂ip, conduzindo assim a modos de coordenação versáteis. A polaridade é um dos fatores responsáveis pela capacidade de coordenação das moléculas de solvente e consequentemente pelas diferenças estruturais visualizadas nos materiais de **A a E**.

As ligações que se estabelecem nas estruturas de polímeros de coordenação podem ser de hidrogénio, Van der Waals, ligações iónicas, e ligações de coordenação metal-metal e metal-ligando. A formação de um polímero de coordenação está relacionada com a ligação de coordenação metal-ligando, que consiste na doação de um par de eletrões do ligando para o ião metálico e nas atrações electroestáticas entre o catião metálico e a carga negativa do ligando orgânico. Este tipo de ligação tem energias em torno de 50 kJ/mol.

A possibilidade de controlar o tamanho e forma dos poros, de modificar e funcionalizar os ligandos orgânicos através de síntese orgânica são algumas das características que os polímeros de coordenação porosos possuem, e advêm da seleção criteriosa das unidades primárias de construção e do tipo de ligações que se estabelecem entre elas. A escolha apropriada dos reagentes de partida são essenciais para a determinação das características do composto final, por isso é que a preparação de polímeros de coordenação é considerada como um “jogo de construção”. Os centros metálicos, os ligandos orgânicos, os contra iões e as moléculas de solvente são os quatro constituintes fundamentais para a construção das estruturas infinitas destes materiais, pois podem ter um efeito crucial sobre a estrutura cristalina do polímero de coordenação.^{2,21}

1.1.1 Centros metálicos

Uma grande diversidade de átomos metálicos tem sido usada com sucesso na síntese de polímeros de coordenação. Os metais mais utilizados na preparação deste tipo de materiais porosos são: metais alcalino-terrosos (por exemplo, Ca^{2+} , Mg^{2+} e Sr^{2+}); metais de transição (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , entre outros) e lantanídeos (por exemplo, La^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+}).^{8,22}

A escolha do centro metálico influencia a construção do material e a sua topologia final devido às diferentes geometrias de coordenação, e por conseguinte as propriedades dos materiais. Os elementos metálicos mais utilizados são os metais de transição e, dependendo da sua configuração eletrónica originam diversos ambientes de coordenação, por exemplo, linear, trigonal planar, tetraédrico, quadrada plana, piramidal quadrada, bipiramidal trigonal, octaédrica, prismática trigonal, bipiramidal pentagonal, e suas formas distorcidas (Figura 1.5).^{2,6}

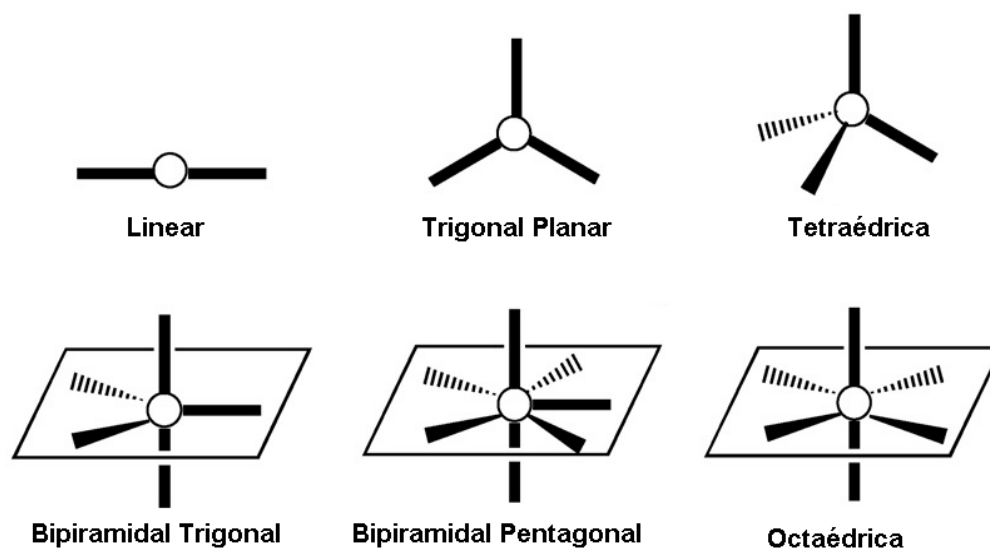


Fig. 1.5 – Algumas geometrias de coordenação de metais de transição.
Referência [6].

Os metais de transição com configuração eletrónica d^{10} podem alterar a esfera de coordenação conforme as condições reacionais, por serem “maleáveis”. No caso do ião Cu^+ , adota geometria tetraédrica ou trigonal planar, já o ião Ag^+ pode coordenar de forma linear, trigonal planar, tetraédrica, quadrada plana e piramidal quadrada e octaédrica. A geometria de coordenação quadrada plana é também obtida com o ião Pt^{2+} e o ião Ni^{2+} . Outros ambientes de coordenação são conseguidos com outras configurações eletrónicas, como o caso do ião Co^{2+} que adota uma geometria

octaédrica e o íon Cu^{2+} , que por efeito de Jahn-Teller tende a adotar geometria octaédrica distorcida, e casualmente quadrada plana ou piramidal quadrada.²

Os íons de metais de lantanídeo (Ln^{3+}) têm sido menos utilizados que os metais de transição, como centros metálicos na construção de polímeros de coordenação. Por comparação com os metais de transição, estes elementos metálicos possuem números de coordenação mais elevados (entre 7 e 10), proporcionando topologias de rede novas e invulgares, com aplicações específicas (Figura 1.6).^{2,6,23}

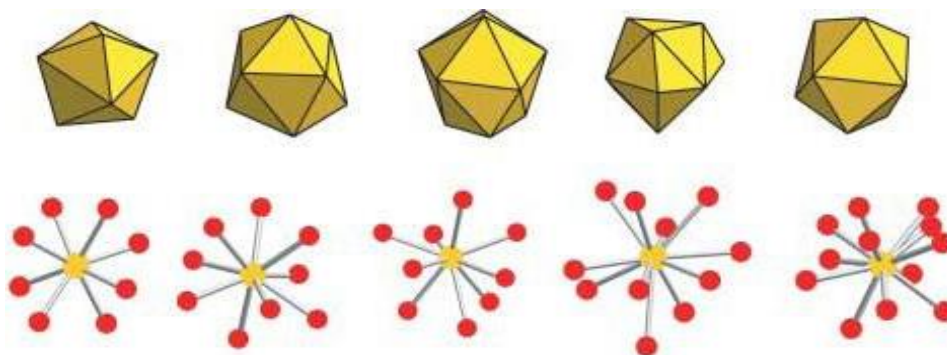


Fig. 1.6 – Geometrias de coordenação características de lantanídeos.
Referência [23].

1.1.2 Ligandos orgânicos

Na construção de polímeros de coordenação as moléculas orgânicas utilizadas (ligandos) podem modificar-se ao nível dos grupos funcionais bem como na complexidade que possuem. As escolhas dos ligandos baseiam-se principalmente em moléculas de natureza aromáticas (Figura 1.7) ou alifáticas, podendo conter átomos na sua estrutura, como o oxigénio, o enxofre, o fósforo e o azoto (por exemplo ácido piridino-3,5-dicarboxílico da Figura 1.7). Os ligandos orgânicos mais utilizados possuem geralmente mais do que um grupo funcional: ácidos carboxílicos, amidas, aminas, ésteres, imidazolatos e sulfonatos. Para a preparação de polímeros de coordenação cristalinos e porosos são preferidos geralmente moléculas tendencialmente rígidas, como os sistemas aromáticos.^{8,24,25}

A flexibilidade (rígido ou não), o comprimento (distância entre grupos de coordenação) e funcionalidades do ligando são determinantes na estrutura do polímero de coordenação. Os ligandos orgânicos são também utilizados para expandir a estrutura dos materiais, para isso os ligandos têm de ser multidentados com átomos dadores, como O, N ou S. Os componentes orgânicos podem apresentar cargas

distintas, no entanto os ligandos catiónicos são menos utilizados nas sínteses de polímeros de coordenação devido à baixa afinidade para coordenar a cátions metálicos.^{2,8,9}

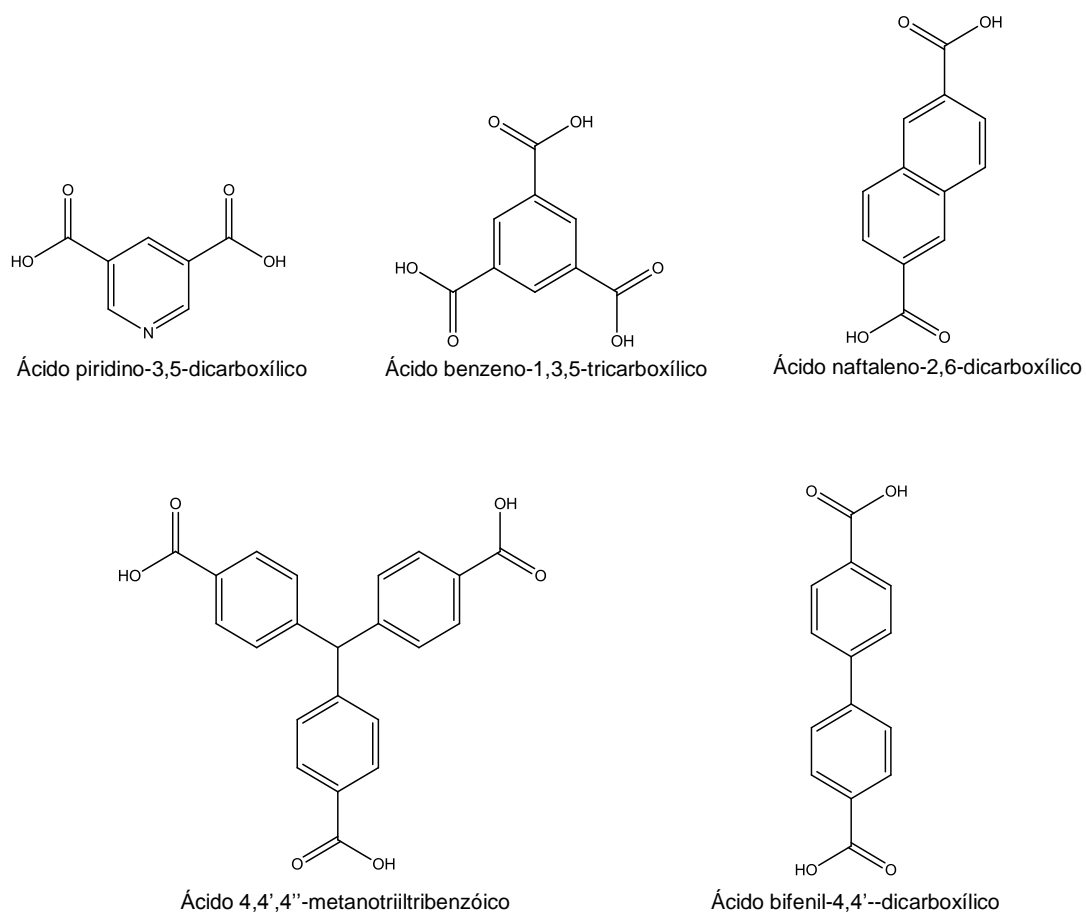


Fig.1.7 – Exemplos de ligandos orgânicos utilizados para a preparação de polímeros de coordenação porosos; desenhados com recurso ao software ChemBioDraw 13.0.

1.1.3 Contra-íões e moléculas de solvente

A carga é um componente importante na construção deste tipo de materiais porosos. Na estrutura do polímero de coordenação podem estar presentes contra-íões (Figura 1.8) para contrabalançar as cargas positivas obtidas pela ligação dos ligandos neutros aos íões metálicos. As interações fracas em que os contra-íões estão envolvidos condicionam a estrutura final, porque ocupam os espaços vazios na rede atuando como moléculas hóspedes. Os halogenetos que são introduzidos na reação através dos sais metálicos e os aniões inorgânicos ClO_4^- , NO_3^- , NCS^- , NO_2^- , CN^- , SO_4^{2-} , N_3^- , são alguns dos aniões mais utilizados e presentes na estrutura cristalina destes materiais.^{2,6,26}

As moléculas de solvente são também um componente importante na construção de polímeros de coordenação porosos, porque não são apenas usados como meio reacional mas também como controladores da estrutura da rede. Nos polímeros de coordenação porosos as moléculas de solvente tendem a ocupar os seus poros, atuando como moléculas de preenchimento de espaços livres. São assim apelidados de moléculas hóspede. Frequentemente, após a estrutura final do material estar formada é possível remover as moléculas de solvente pois a maioria dos solventes utilizados possuem pontos de ebulição baixos, e ao saírem dos microporos libertam os espaços vazios.^{2,6}

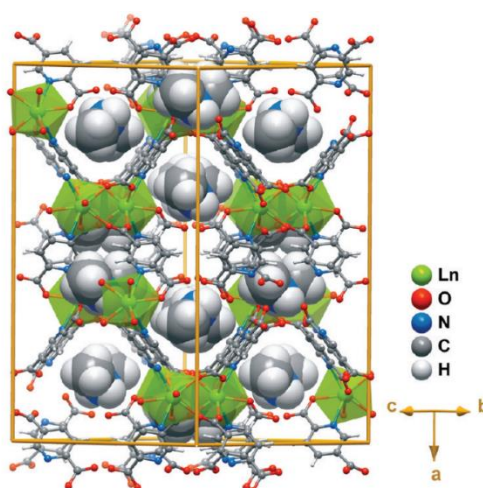


Fig.1.8 – Representação esquemática do empacotamento cristalino do polímero de coordenação $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{Er}(\text{pydc})_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, com catiões $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ presentes nos seus espaços vazios.

Referência [26]

1.2 Métodos de Síntese

Os polímeros de coordenação porosos têm sido preparados por diversos métodos de síntese, nos quais a temperatura, os tempos de reação, a cristalinidade e a morfologia dos materiais podem variar de acordo com o tipo de síntese.

Para a preparação de polímeros de coordenação porosos usam-se ligandos orgânicos e soluções dos sais metálicos, tais como nitrato, acetato ou sulfato, entre outros. O componente orgânico pode ser adquirido comercialmente, sintetizado na forma desejada, ou obtido através de uma reação *in situ*, onde um precursor reage na presença do centro metálico dando origem ao ligando, produzindo materiais cristalinos. A escolha dos solventes deve ter em conta a solubilidade dos reagentes de partida e a miscibilidade entre eles (no caso de se usarem misturas de solventes).^{27,28,29,30}

Neste capítulo serão abordados os principais métodos de síntese que são utilizados na preparação dos polímeros de coordenação: síntese solvotérmica, síntese assistida por micro-ondas, síntese por difusão lenta e síntese ionotérmica.

1.2.1 Síntese hidro/solvotérmico

A síntese hidro/solvotérmica tem sido a mais utilizada na preparação de polímeros de coordenação e na exploração de novas fases porosas e ordenadas. Este método tem sido também apelidado de aquecimento convencional ou tradicional. A designação hidrotérmica diz respeito à água que é usada como solvente nestas reações, e o termo solvotérmico indica que na reação está presente outro tipo de solvente ou mistura de solventes.

A mistura reacional é colocada dentro de um reator de Teflon, posteriormente num reator de aço fechado e por fim colocado em forno elétrico (Figura 1.9). A reação química ocorre por condução de calor a partir de uma fonte externa, onde o calor é transferido a partir da superfície para o centro do vaso reacional por condução, convecção e radiação. Para que o calor consiga atingir o meio reacional terá de atravessar todos os constituintes do vaso, até alcançar a mistura reacional. Como é um método dependente da condutividade térmica dos materiais, isto resulta numa temperatura do vaso reacional superior à da mistura, durante o tempo necessário para atingir o equilíbrio térmico, algo que pode demorar horas. Este sistema de aquecimento é relativamente lento, requer longos períodos de reação (de dias a

semanas), e ineficiente porque depende da condutibilidade térmica do material e correntes de convecção. Os equipamentos volumosos, envolvem um elevado consumo energético, sendo uma desvantagem deste método.^{11,31,32,33,34}



Fig. 1.9 – Instrumentação utilizada na síntese solvotérmica: forno (à esquerda); **a)** Autoclave de aço, **b)** Reator de Teflon (à direita).

Por exemplo, Kang e os seus colaboradores³⁵ prepararam um polímero de coordenação $\text{Ca}_2(1,3\text{-bdc})_2(\text{nmp}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Figura 1.10) (bdc=benzenodicarboxilato; nmp=1-metil-2-pirrolidinona), a partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ácido 1,3-benzenodicarboxílico e 1-metil-2-pirrolidinona por método solvotérmico. A mistura reacional foi mantida a 150 °C durante 5 dias originando uma rede 3D.

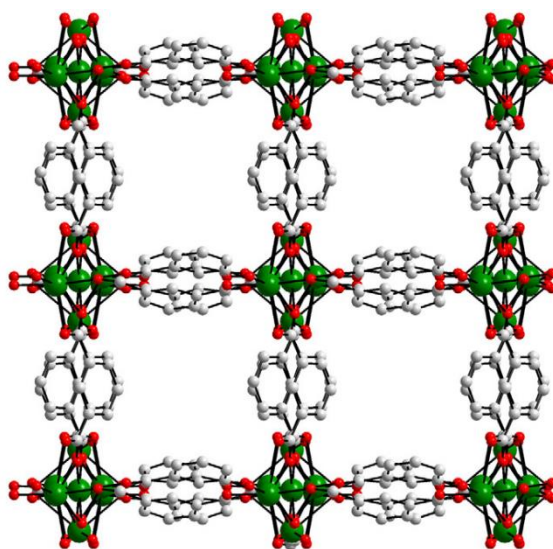


Fig. 1.10 – Representação da estrutura do polímero de coordenação poroso $\text{Ca}_2(1,3\text{-bdc})_2(\text{nmp}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Referência [35].

1.2.2 Síntese assistida por micro-ondas

Desde meados da década de 80 que se utiliza a radiação micro-ondas em sínteses orgânicas porém, foi apenas nos anos 90 que a aplicação deste método se estendeu amplamente a outros tipos de síntese. Os aspetos ligados à segurança, a disponibilidade de equipamentos de micro-ondas (Figura 1.11) idealizados para síntese orgânica e os tempos de reação curtos, foram os motivos para o crescente interesse dos investigadores e da indústria. O aquecimento por micro-ondas é um modo *in situ* de conversão de energia e é aplicada em muitos campos, incluindo materiais, processos químicos e metalúrgicos, devido às suas propriedades especiais que são fundamentalmente diferentes dos de aquecimento convencional.^{36,37,38}

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas definidas entre 300 e 300.000 MHz (megahertz) de frequência, sendo a frequência de 2450 MHz a mais usada a nível industrial, científico e medicinal. A radiação de micro-onda é constituída pelos campos magnético e elétrico, onde apenas este último transfere energia para o aquecimento da substância. O aquecimento por micro-ondas não altera a estrutura molecular, influencia apenas a rotação da molécula e ocorre sem qualquer dependência da condutividade térmica dos materiais que constituem o vaso reacional. Desta forma, a transferência de energia para a mistura reacional ocorre por rotação de dipolo ou condução iónica. Na rotação de dipolo as moléculas tentam orientar-se com o campo elétrico em constante movimento, resultando numa transferência de energia. A condução iónica acontece quando estão presentes iões livres ou espécies iónicas na mistura reacional, que ao alinhar-se com o campo elétrico provocam um super-aquecimento instantâneo.^{31,37}

A radiação de micro-ondas passa através das paredes do recipiente e aquece apenas os reagentes e solvente, e não o vaso reacional, deste modo o aumento da temperatura irá ser uniforme em toda a amostra, o que pode levar a menos subprodutos e/ou produtos de decomposição. Este tipo de síntese permite reações mais rápidas, uma vez que o aquecimento é conseguido dentro de um espaço de tempo curto. A eficiência energética é uma das suas grandes vantagens, porque a potência é aplicada dentro da mistura reacional, e assim o aquecimento por micro-ondas é quase instantâneo, e permite a utilização de temperaturas superiores ao ponto de ebulição dos solventes no interior dos vasos pressurizados.^{32,39,40}

Embora as reações sejam rápidas, e usualmente utilizam baixas temperaturas, a morfologia e a fase pura dos produtos podem ser adversamente afetados pelas condições reacionais se estas não estiverem estritamente controladas. A radiação

micro-ondas apresenta várias vantagens adicionais tais como, seletividade de fase, distribuição de tamanho de partícula e de morfologia. Este tipo de síntese permite controlar a reação, como é descrito pelo termo “instant-on instant-off”, que demonstra quando se desliga a radiação micro-ondas, fica apenas presente o calor latente na mistura. No entanto, a utilização de micro-ondas acarreta preocupações no que diz respeito à segurança e reprodutibilidade.^{34,36,38,41}



Fig. 1.11 – Equipamento de micro-ondas.

Por exemplo, Choi e os seus colaboradores⁴² sintetizaram o polímero de coordenação poroso $\text{Zn}_4(\text{O})(\text{bdc})_3$ denominado MOF-5, pelo método de síntese assistida por micro-ondas (bdc=1,4-benzenodicarboxílico) (Figura 1.12). A reação entre o ácido 1,4-benzenodicarboxílico e o nitrato de zinco tetrahidratado em DEF (N,N'-dietilformamida) ocorreu durante 9 minutos a 95 °C, tendo sido isolado um polímero de coordenação 3D poroso.

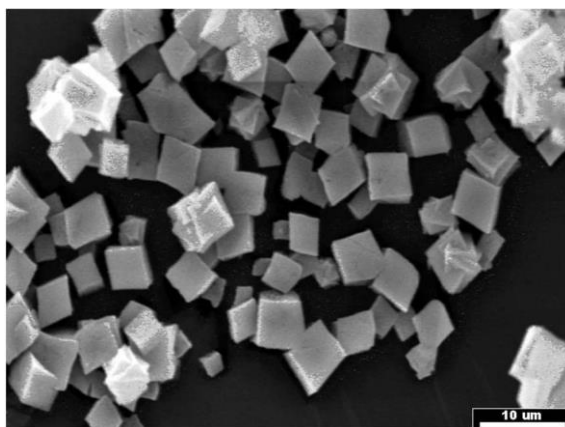


Fig. 1.12 – Imagens de SEM do material MOF-5 obtido a 95 °C durante 9 minutos.

Referência [42]

1.2.3 Síntese por difusão lenta

Os métodos de difusão são consideravelmente mais eficazes na obtenção de cristais únicos adequados para a análise de difração de raio-X, em vez de materiais com pouca cristalinidade. Esta técnica de síntese baseia-se na dissolução dos reagentes de partida separadamente em cada uma das duas soluções, e a separação destas ocorre por barreira física ou uma camada de solução. A mistura reacional é mantida à temperatura ambiente em sistema aberto, desta forma a evaporação lenta do solvente auxilia o crescimento dos cristais. Por este motivo, neste método de síntese as reações são muito lentas e podem passar semanas sem as reações estarem terminadas. Como meios de difusão e cristalização são utilizados solventes em gel, em vez de líquidos, porque permitem diminuir a velocidade de difusão e evitar a precipitação de uma elevada quantidade de materiais.^{2,43,44}

Por exemplo, Montney e os seus colaboradores⁴⁵ sintetizaram o polímero $[(\text{Co}(\text{NCS})_2(3,4'\text{-dpk})_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (Figura 1.13) através de síntese de difusão lenta de tiocianato de cobalto e uma solução metanólica de 3,4'-dipiridilcetona (dpk).

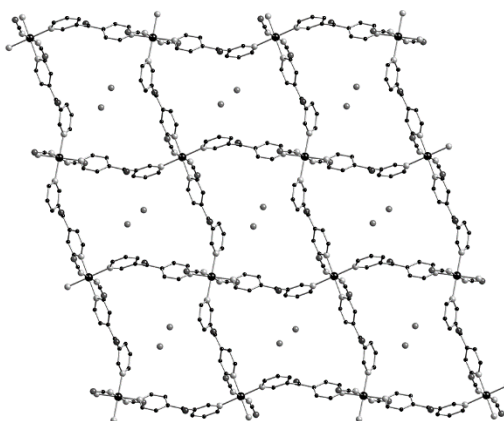


Fig. 1.13— Estrutura cristalina de $[(\text{Co}(\text{NCS})_2(3,4'\text{-dpk})_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ obtida por síntese por difusão lenta.
Referência [45]

1.2.4 Síntese ionotérmica

A síntese ionotérmica é um método relativamente recente para a preparação de polímeros de coordenação. Tem como princípio a utilização de líquidos iónicos como solvente e agente estrutural na reação. Devido à elevada quantidade e diversidade deste tipo de solventes possibilita a síntese de novas estruturas porosas. Por comparação, a síntese solvotérmica é desvantajosa devido ao perigo de explosão sob altas temperaturas, no entanto este método de síntese evita esse problema devido às propriedades específicas dos líquidos iónicos (elevada polaridade de modo que possam dissolver os sais e os óxidos de metais, baixo ponto de fusão, alta condutividade iónica, baixa viscosidade, inflamabilidade nula e pressão de vapor desprezível) demonstrando ser bons substitutos de solventes tradicionais (água, metanol, etanol, acetonitrilo, etc.) na preparação de sólidos cristalinos.^{46,47,48,49,50}

Por exemplo, Cunha-Silva e os seus colaboradores⁵¹ reportaram a síntese de um polímero de coordenação 3D de Mn(II) isolado num líquido iónico (cloreto de 4-etil-3-metilimidazolio) (Figura 1.14). A reação ionotérmica entre o ligando ácido trimésico (H_3btc) com o acetato de manganês(II) tetra hidratado, numa solução de líquido iónico, decorreu durante 3 dias à temperatura de 180 °C, originou um polímero de coordenação 3D poroso [emi][Mn(btc)].

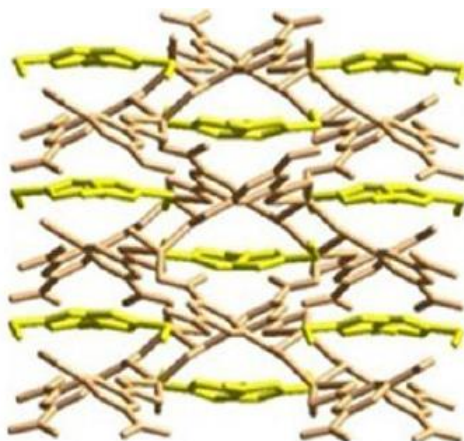


Fig. 1.14 – Representação do empacotamento cristalino, a estrutura 3D aniónica [Mn(btc)] está representado a laranja, e a amarelo o catião 1-etil-3-metilimidazólio (emi).

Referência [51].

1.3 Aplicações

Os polímeros de coordenação possuem diversas propriedades tais como, óticas, magnéticas, elevada área superficial e porosidade, que fazem deles materiais que podem ser aplicados em diferentes áreas. Os campos de aplicação que se encontram em maior expansão são a catálise e a adsorção de gases, sendo estas as aplicações que se descrevem mais pormenorizadamente de seguida.

1.3.1 Catálise

Ao longo dos últimos anos, a utilização de polímeros de coordenação como potenciais catalisadores heterogêneos aumentou o interesse dos investigadores desta área, devido a diversas vantagens que possuem: i) serem materiais porosos, ii) poderem conter centros com metais de transição cataliticamente ativos e iii) serem sintetizados com determinados centros metálicos e grupos orgânicos, direcionados para a uma vasta gama de reações de catálise. Além disso, as suas elevadas áreas superficiais possibilitam a existência de inúmeros sítios ativos amplamente expostos, resultando num aumento da atividade catalítica.^{2,9,27,52}

Os zeólitos são os compostos inorgânicos mais usados comercialmente como catalisadores. Estes materiais possuem robustez, uma característica essencial em catálise sob condições extremas e, poros relativamente grandes e uniformes, responsáveis pela seletividade catalítica.⁵³ Embora os polímeros de coordenação tenham propriedades cataliticamente relevantes como os zeólitos, também diferem em determinados aspetos. Por conterem componentes orgânicos favorecem a diversidade de materiais sintetizados e, embora alguns possam apresentar estabilidade térmica acima de 500 °C, esta não se aproximam da estabilidade térmica dos zeólitos, e por isso são usados em reações com condições mais amenas.^{54,55} Outra propriedade que determinados polímeros de coordenação exibem é a permanente microporosidade, característica essencial para a catálise em fase gasosa e para aplicação em separação e armazenamento de gases. No entanto, a estrutura de alguns materiais colapsa após a remoção do solvente.⁵⁶ O trabalho realizado por Kitagawa e os seus colaboradores¹⁰ permitiu sintetizar um polímero de coordenação 3D, $[\text{Cd}(\text{4btapa})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}$, (Figura 1.15) capaz de estabilizar seletivamente as espécies hóspedes/intermediárias da reação catalítica. Este polímero é obtido pela reação entre $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e o ligando $\text{tris}[\text{N}-(4\text{-piridil})\text{amida}]\text{benzeno-1,3,5-}$

tricarboxamida (4-btapa), no qual os grupos amida ordenados uniformemente sobre a superfície dos canais, facilitam a seletividade e estabelecem ligações de hidrogénio com as espécies hóspedes.

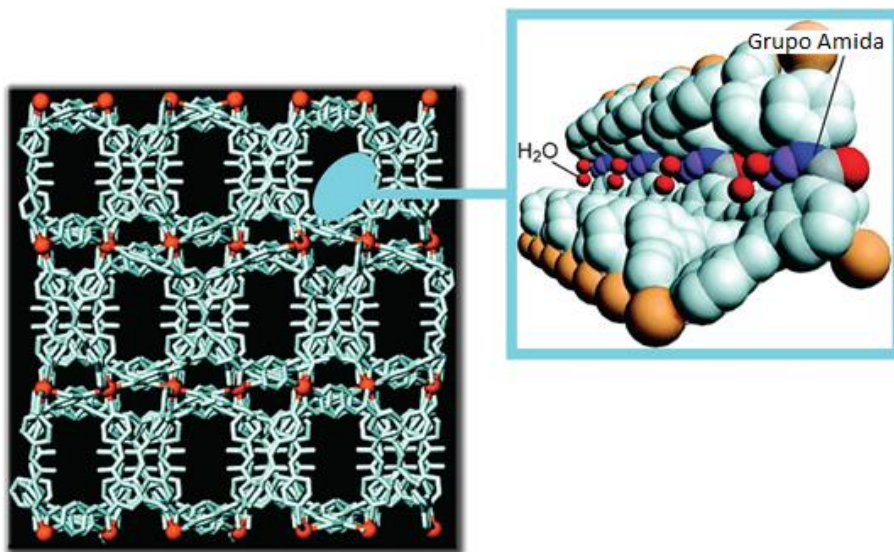


Fig. 1.15 – Estrutura cristalina do $[\text{Cd}(\text{4btapa})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}]_n$ com ausência de átomos de hidrogénio (à esquerda); Representação dos grupos amida na superfície do canal e a sua interação com as moléculas de água por pontes de hidrogénio. A laranja estão representados os átomos de cádmio, a vermelho os átomos de oxigénio, a azul os átomos de azoto, a cinzento os átomos de carbono e a lilás os átomos de hidrogénio (à direita).

Referência [10]

A reação de condensação de Knoevenagel de benzaldeído (Figura 1.16) com outros compostos ativos de metileno como o malononitrilo, demonstrou que é altamente seletiva para esse substrato (conversão de 98%), e que a relação entre as ligações de hidrogénio e a exclusão de reagentes pelo tamanho do poro contribuíram para a elevada seletividade observada para este material.^{7,57}

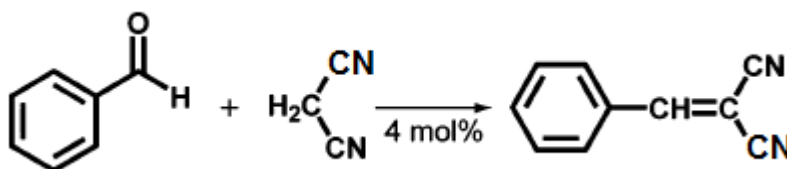


Fig. 1.16 – Reação de condensação de Knoevenagel.

Referência [57]

Por outro lado, mais recentemente, os polímeros de coordenação porosos têm sido também usados como sólidos de suporte para compósitos/espécies ativas em fase homogênea. De facto, a difícil recuperação e/ou decomposição, na maioria dos casos, dos catalisadores homogêneos durante a reação, fez com que se desenvolvessem catalisadores heterogêneos. O material poroso é usado como suporte sólido, para a imobilização do componente ativo nas cavidades porosas, na forma de nanopartículas ou de aglomerados. O sistema microporoso dos polímeros de coordenação permite receber moléculas hóspede que possuam atividade catalítica como os polioxometalatos do tipo Keggin, nanopartículas, entre outros. O encapsulamento de polioxometalatos surgiu de forma a gerar novos catalisadores sustentáveis que transformassem, por exemplo, compostos naturais em importantes intermediários para síntese orgânica uma vez que, os polioxometalatos são catalisadores ambientalmente atrativos em reações de oxidação.^{58,59,60}

Balula e os seus colaboradores⁶⁰ utilizaram o polímero de coordenação 3D poroso MIL-101, e incorporaram o polioxometalato ($[PW_{11}O_{39}]^{7-}$) nas suas cavidades (Figura 1.17). O compósito originado, $PW_{11}@MIL-101$, teve como aplicações as reações de oxidação de alcenos (*cis*-cicloocteno) e álcoois alílios (geraniol), usando como oxidante o peróxido de hidrogénio, H_2O_2 .

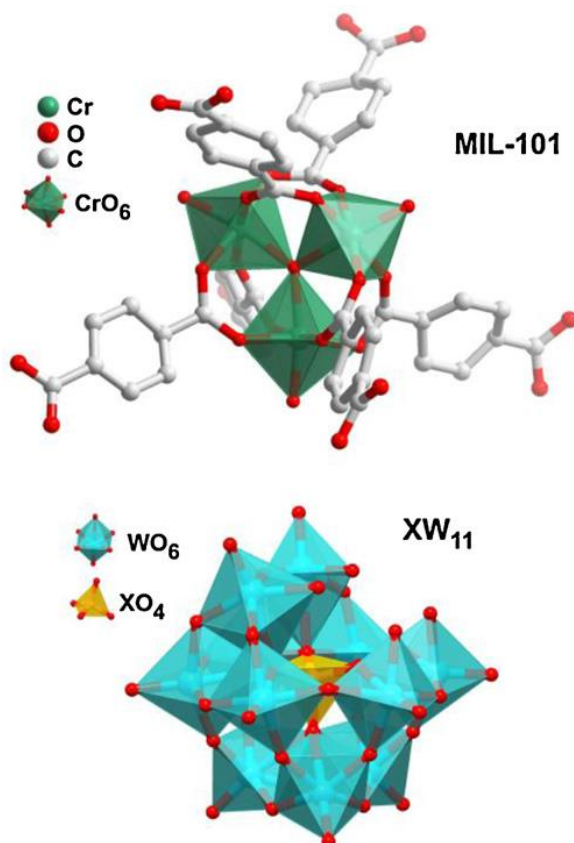


Fig.1.17 – Representação das unidades de construção primárias pertencentes ao MIL-101, o ligando tereftalato e o centro metálico crómio (III) (em cima); Estrutura do anião do tipo Keggin $[PW_{11}O_{39}]^{n-}$ (PW_{11} ; em baixo). Referência [60].

O material MIL-101 foi criteriosamente selecionado por possuir elevada área superficial, resistência térmica e química, e um sistema com poros de dimensão adequada que permitiram a inserção de espécies inorgânicas moleculares de elevadas dimensões. Após os ciclos catalíticos confirmaram-se a seletividade, a robustez e a reciclabilidade do compósito. Além disso, a presença do polioxometalato promoveu a estabilidade do material híbrido em ambiente oxidativo. O compósito mostrou ser um catalisador heterogéneo mais eficaz que o catalisador homogéneo PW_{11} para a reação de oxidação do *cis*-cicloocteno, enquanto na reação do geraniol ambos os catalisadores tiveram atividade idêntica.^{61,62,63,64}

1.3.2 Adsorção seletiva e separação de gases

A separação de gases por adsorção tornou-se um processo fundamental na indústria desde a descoberta dos zeólitos na década de 40 e o resultante aparecimento dos materiais adsorventes. Com a crescente procura de procedimentos de separação mais eficientes, energética e ecologicamente mais favoráveis, os novos adsorventes devem possuir estruturas com propriedades de superfície ajustáveis, ou seja elevada área superficial, tamanhos de poros adequados para permitir que as moléculas que vão ser adsorvidas entrem em contato com a superfície interior, seletividade para com a molécula a captar e regenerabilidade.^{65,66,67}

Os polímeros de coordenação porosos têm sido amplamente estudados como potenciais adsorventes para a separação e armazenamento de gases, tais como H_2 , O_2 , CO_2 e CH_4 , porque tanto o formato e tamanho dos poros, como as propriedades de superfície podem ser facilmente alteradas através da escolha do metal, do desenho e funcionalização do ligando, e por modificação pós-síntese. Quando se utiliza um material poroso, a separação por adsorção é governada por um ou vários dos seguintes mecanismos: i) efeito de exclusão molecular, ii) efeito cinético e iii) efeito de equilíbrio termodinâmico. O efeito de exclusão molecular ocorre quando determinados componentes da mistura de gases podem entrar nos poros do adsorvente, enquanto outros são bloqueados devido ao tamanho e forma dos poros. O efeito cinético relaciona-se com as diferentes velocidades que os componentes da mistura são adsorvidos nos poros, e o efeito de equilíbrio termodinâmico resulta das interações entre os constituintes adsorvidos seletivamente e a superfície do adsorvente.^{68, 69}

Para a separação de gás, os polímeros de coordenação pretendidos devem possuir poros de pequenas dimensões, menores que 4 Å de diâmetro

(ultramicroporosos). Ma e seus colaboradores⁷⁰ desenvolveram o material poroso PCN-13 (*Porous Coordination Network*) ou $\text{Zn}_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{DMF}$ (Figura 1.18 - Esquerda), resultante da reação solvotérmica entre $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o ligando ácido 9,10-antracenodicarboxílico (H_2adc) em dimetilformamida. De acordo com a determinação estrutural por difração de raios-X de cristal único, o material cristaliza num sistema espacial cúbico e possui poros com dimensões $3,5 \text{ \AA} \times 3,5 \text{ \AA}$ (Figura 1.18 – Direita). Adota como unidade secundária de construção (SBU) o cluster $\text{Zn}_4\text{O}(\text{COO})_6$ (ou cluster $\text{Zn}_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{COO})_6$) distorcido devido ao volume ocupado pelos anéis aromáticos do antraceno. Cada SBU está coordenado a seis ligandos adc^{2-} e cada um destes liga-se a duas SBU, originando uma rede 3D porosa.

Após investigarem a adsorção de uma mistura em que estavam presentes os gases H_2 , O_2 , N_2 e CO observaram que o PCN-13 consegue adsorver uma quantidade significativa de hidrogénio e oxigénio relativamente ao azoto e monóxido de carbono. Isto verifica-se porque o diâmetro cinético das moléculas de H_2 ($2,89 \text{ \AA}$) e de O_2 ($3,46 \text{ \AA}$) é menor do que o das moléculas de N_2 ($3,64 \text{ \AA}$) e de CO ($3,76 \text{ \AA}$).

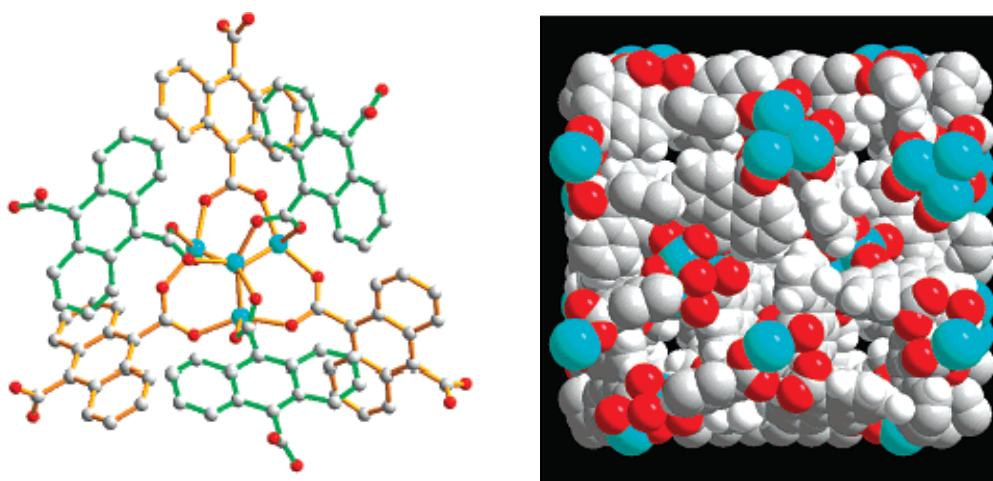


Fig. 1.18 – Representação da unidade de construção secundária $\text{Zn}_4\text{O}(\text{COO})_6$ coordenada aos seis ligandos 9,10-antracenodicarboxilato (à esquerda); Imagem da estrutura do PCN-13 na direção $[1,0,0]$ mostrando os microporos (à direita). Representação dos átomos de carbono com a cor cinza, os átomos de oxigénio a vermelho e os átomos de zinco a azul.

Referência [70]

Novos materiais para aplicação em adsorção seletiva e separação de gases foram preparados por Ma e os seus colaboradores⁷¹, designados por MAMS (*Mesh-Adjustable Molecular Sieve*). Estes materiais são polímeros de coordenação porosos e têm a particularidade de o tamanho dos seus poros serem continuamente ajustável por

variação de temperatura. As propriedades que distinguem os MAMS dos restantes polímeros de coordenação são a porosidade permanente, para poderem fixar as moléculas gasosas através de ligações fortes, e poros flexíveis.

O polímero MAMS-1 ou $[\text{Ni}_8(5\text{-bbdc})_6(\mu_3\text{-OH})_4]$ resultou da reação solvotérmica entre o ligando H_2bbdc (ácido 5-*terc*-butil-1,3-benzenodicarboxílico) e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, na mistura de solventes H_2O /etano-1,2-diol. A estrutura cristalina revelou a presença de um cluster de níquel, $[\text{Ni}_8(\mu_3\text{-OH})_4]$ como SBU, e tamanho de poro até 5,0 Å. Na sua constituição observa-se uma estrutura em grafite, na qual as camadas com canais hidrofílicos e as câmaras hidrofóbicas estão interligadas através de um poro de tamanho adaptável. A mistura gasosa passa inicialmente pelos canais hidrofílicos e quando adsorvida fica armazenada nas câmaras hidrofóbicas. Entre os canais e as câmaras estão situados dois ligandos bbdc^{2-} utilizados como “portas”, os quais estão próximos um do outro através de interações de Van der Waals. Com o aumento da temperatura as “portas” abrem linearmente, gerando um peneiro molecular de tamanho ajustável, que conseguem separar mistura de gases com pequenas diferenças de tamanho (Figura 1.19).

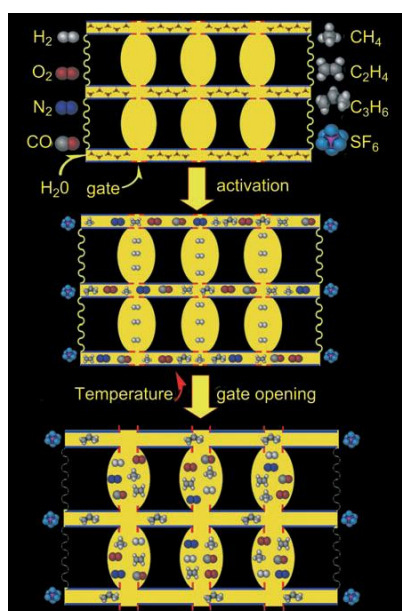


Fig. 1.19– Esquema do mecanismo de adsorção do polímero MAMS-1.
Referência [71]

Os estudos de adsorção de gases em função da variação de temperatura revelaram que o polímero de coordenação poroso exibe um efeito de adsorção de gás seletivo dependente da temperatura. MAMS-1 demonstrou adsorção seletiva de: H_2 a 77 K sobre O_2 , N_2 e CO ; O_2 a 87 K sobre N_2 e CO ; N_2 a 113 K sobre CO e CH_4 ; CH_4 a

143 K sobre C_2H_4 ; C_2H_4 a 195 K sobre C_3H_6 ; C_3H_6 a 241 K sobre iso- C_4H_{10} . O tamanho de poro ajustável permitiu separar gases com diâmetro cinético entre 2,9 Å e 5,0 Å, que corresponde à gama de tamanhos de poro das separações de gases utilizadas comercialmente.

1.4 Objetivos do Trabalho

Os principais objetivos desta dissertação de mestrado baseiam-se no desenvolvimento e otimização de métodos para a preparação de polímeros de coordenação porosos, de forma energeticamente mais sustentável, na investigação da sua funcionalidade como materiais de suporte em catalisadores heterogéneos e na avaliação do seu desempenho catalítico em reações de oxidação.

Neste projeto foram sintetizados materiais do tipo polímeros de coordenação usando cobre(II) como centro metálico e diversos ácidos benzeno-polycarboxílicos como ligandos orgânicos. A preparação destes materiais foi efetuada a partir de síntese solvotérmica, assistida por micro-ondas e num dos polímeros também à temperatura ambiente. Estes materiais foram caracterizados por espectroscopia vibracional de infravermelho (FT-IR), por difração de raios-X de pó (PXRD) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

Na segunda etapa do trabalho procedeu-se à preparação de materiais compósitos por incorporação de polioxometalatos (POM) num dos polímeros de coordenação porosos preparados, de forma a obter novos catalisadores heterogéneos para serem testados e utilizados em reações de oxidação. Estes materiais compósitos foram caracterizados por espectroscopia vibracional de infravermelho (FT-IR), difração de raio-X de pó (PXRD), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Realizaram-se testes catalíticos no sentido de avaliar o efetivo comportamento dos materiais como catalisadores heterogéneos e a sua utilização em reações de oxidação.

1.5 Referências

1. Kitagawa, S., Matsuda, R., *Coordination Chemistry Reviews*, **2007**, 251, 2490.
2. Robin, A. Y., Fromm, K. M., *Coordination Chemistry Reviews*, **2006**, 250, 2127.
3. Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M., *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, 73, 3.
4. Tomic, E. A., *Journal of Applied Polymer Science*, **1965**, 9, 3745.
5. Biondi, C., Bonamico, M., Torelli, L., Vaciago, A., *Chemical Communications (London)*, **1965**, 10, 191.
6. Noro, S., Kitagawa, S., Akutagawa, T., Nakamura, T., *Progress in Polymer Science*, **2009**, 34, 240.
7. Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q.-R., Li, J.-R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H.-C., *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 3042.
8. Corma, A., García, H., Xamena, F. X., *Chemical Reviews*, **2010**, 110, 4606.
9. Qiu, S., Zhu, G., *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 2891.
10. Paz, F. A., Klinowski, J., Vilela, S. M. F., Tome, J. P. C., Cavaleiro, J. A. S., Rocha, J., *Chemical Society Reviews*, **2012**, 41, 1088.
11. Martens, J. A., Jammaer, J., Bajpe, S., Aerts, A., Lorgouilloux, Y., Kirschhock, C. E. A., *Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, 140, 2.
12. Zhuang, J.-L., Ceglarek, D., Pethuraj, S., Terfort, A., *Advanced Functional Materials*, **2011**, 21, 1442.
13. Liu, L.-L., Liu, L., Wang, J.-J., *Inorganica Chimica Acta*, **2013**, 397, 75.
14. Weissbuch, I., Torbeev, V. Y., Leiserowitz, L., Lahav, M., *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, 44, 3226.
15. Pollet, P., Davey, E. A., Urena-Benavides, E. E., Eckert, C. A., Liotta, C. L., *Green Chemistry*, **2014**, 16, 1034.
16. Noro, S.-i., Horike, S., Tanaka, D., Kitagawa, S., Akutagawa, T., Nakamura, T., *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45, 9290.
17. Li, L., Wang, S., Chen, T., Sun, Z., Luo, J., Hong, M., *Crystal Growth & Design*, **2012**, 12, 4109.
18. Cai, S.-L., Pan, M., Zheng, S.-R., Tan, J.-B., Fan, J., Zhang, W.-G., *Crystal Engineer Communication*, **2012**, 14, 2308.
19. Huang, X.-C., Zhang, J.-P., Lin, Y.-Y., Chen, X.-M., *Chemical Communications*, **2005**, 2232.

20. Hou, Y.-F., Liu, B., Yue, K.-F., Zhou, C.-S., Wang, Y.-M., Yan, N., Wang, Y.-Y., *Crystal Engineer Communication*, **2014**, 16, 9560.
21. Suh, M. P., Cheon, Y. E., Lee, E. Y., *Coordination Chemistry Reviews*, **2008**, 252, 1007.
22. Valtchev, V., Mintova, S., Chapter 18 - Bioinspired Porous Materials. In *Ordered Porous Solids*, Valtchev, V., Mintova, S., Tsapatsis, M., Eds. Elsevier: Amsterdam, **2009**; pp 477.
23. Cahill, C. L., Lill, D. T., Frisch, M., *Crystal Engineer Communication*, **2007**, 9, 15.
24. Hawxwell, S. M., Espallargas, G. M., Bradshaw, D., Rosseinsky, M. J., Prior, T. J., Florence, A. J., van de Streek, J., Brammer, L., *Chemical Communications*, **2007**, 1532.
25. Black, C. A., Hanton, L. R., Spicer, M. D., *Chemical Communications*, **2007**, 3171.
26. Shi, F.-N., Cunha-Silva, L., Trindade, T., Paz, F. A. A., Rocha, J., *Crystal Growth & Design*, **2009**, 9, 2098.
27. Czaja, A. U., Trukhan, N., Muller, U., *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38, 1284.
28. Zhang, X.-M., *Coordination Chemistry Reviews*, **2005**, 249, 1201.
29. Chui, S. S., *Science*, **1999**, 283, 1148.
30. Schlichte, K., Kratzke, T., Kaskel, S., *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, 73, 81.
31. Hayes, B. L., *Microwave Synthesis - Chemistry at the Speed of Light*. CEM Publishing: **2002**.
32. Klinowski, J., Paz, F. A., Silva, P., Rocha, J., *Dalton Transactions*, **2011**, 40, 321.
33. Fromm, K. M., Sagué, J. L., Mirolo, L., *Macromolecular Symposia*, **2010**, 291-292, 75.
34. Motasemi, F., Afzal, M. T., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2013**, 28, 317.
35. Kang, M., Luo, D., Deng, Y., Li, R., Lin, Z., *Inorganic Chemistry Communications*, **2014**, 47, 52.
36. Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J., *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9225.
37. Neas, E. D., Collins, M. J., *Analytical Chemistry*, **1989**, 61,
38. Ru, J., Hua, Y., Xu, C., Li, J., Li, Y., Wang, D., Gong, K., Wang, R., Zhou, Z., *Ceramics International*, **2014**, 40, 6799.

39. Khan, N. A., Haque, E., Jhung, S. H., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2010**, 12, 2625.
40. Yang, G., Kong, Y., Hou, W., Yan, Q., *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 1371.
41. Bian, J., Peng, P., Peng, F., Xiao, X., Xu, F., Sun, R. C., *Food Chemistry*, **2014**, 156, 7.
42. Choi, J. Y., Kim, J., Jhung, S. H., Kim, H.-K., Chang, J.-S., Chae, H. K., *Bulletin of the Korean Society*, **2006**, 27, 1523.
43. Qiu, L. G., Xie, A. J., Zhang, L. D., *Advanced Materials*, **2005**, 17, 689.
44. Chen, X.-Y., Zhao, B., Shi, W., Xia, J., Cheng, P., Liao, D.-Z., Yan, S.-P., Jiang, Z.-H., *Chemistry of Materials*, **2005**, 17, 2866.
45. Farnum, G. A., Montney, M. R., Supkowski, R. M., LaDuca, R. L., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2009**, 635, 1549.
46. Liu, L., Wragg, D. S., Zhang, H., Kong, Y., Byrne, P. J., Prior, T. J., Warren, J. E., Lin, Z., Dong, J., Morris, R. E., *Dalton Transactions*, **2009**, 6715.
47. Chen, W.-L., Chen, B.-W., Tan, H.-Q., Li, Y.-G., Wang, Y.-H., Wang, E.-B., *Journal of Solid State Chemistry*, **2010**, 183, 310.
48. Himeur, F., Stein, I., Wragg, D. S., Slawin, A. M. Z., Lightfoot, P., Morris, R. E., *Solid State Sciences*, **2010**, 12, 418.
49. Ji, J.-W., Zhang, W., Zhang, G.-X., Han, Z.-B., *Inorganic Chemistry Communications*, **2009**, 12, 956.
50. Lin, Z., Slawin, A. M. Z., Morris, R. E., *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 4880.
51. Xu, L., Kwon, Y.-U., de Castro, B., Cunha-Silva, L., *Crystal Growth & Design*, **2013**, 13, 1260.
52. Mueller, T., Ceder, G., *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 17974.
53. Davis, M. E., *Accounts of Chemical Research*, **1993**, 26, 111.
54. Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K. P., *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 13850.
55. Farha, O. K., Spokoyny, A. M., Mulfort, K. L., Hawthorne, M. F., Mirkin, C. A., Hupp, J. T., *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 12680.
56. Lee, J. Y., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., Hupp, J. T., *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38, 1450.
57. Hasegawa, S., Horike, S., Matsuda, R., Furukawa, S., Mochizuki, K., Kinoshita, Y., Kitagawa, S., *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 2607.
58. Luz, I., Llabrés i Xamena, F. X., Corma, A., *Journal of Catalysis*, **2010**, 276, 134.

59. Marx, S., Kleist, W., Baiker, A., *Journal of Catalysis*, **2011**, 281, 76.
60. Sousa, P. M. P., Grazina, R., Barbosa, A. D. S., Castro, B., Moura, J. J. G., Cunha-Silva, L., Balula, S. S., *Electrochimica Acta*, **2013**, 87, 853.
61. Granadeiro, C. M., Barbosa, A. D. S., Silva, P., Paz, F. A., Saini, V. K., Pires, J., Castro, B., Balula, S. S., Cunha-Silva, L., *Applied Catalysis A: General*, **2013**, 453, 316.
62. Granadeiro, C. M., Silva, P., Saini, V. K., Paz, F. A. A., Pires, J., Cunha-Silva, L., Balula, S. S., *Catalysis Today*, **2013**, 218, 35.
63. Balula, S. S., Granadeiro, C. M., Barbosa, A. D. S., Santos, I. C. M. S., Cunha-Silva, L., *Catalysis Today*, **2013**, 210, 142.
64. Ribeiro, S., Barbosa, A. D. S., Gomes, A. C., Pillinger, M., Goncalves, I. S., Cunha-Silva, L., Balula, S. S., *Fuel Processing Technology*, **2013**, 116, 350.
65. Yang, R. T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, **2003**.
66. Duong, D. D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press: London, **1998**.
67. Li, J.-R., Kuppler, R. J., Zhou, H.-C., *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38, 1477.
68. Seader, J., Henley, M., *Separation Process Principles*. Wiley: New York, **1998**.
69. Férey, G., *Chemical Society Reviews*, **2008**, 37, 191.
70. Ma, S., Wang, X.-S., Collier, C. D., Manis, E. S., Zhou, H.-C., *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46, 8499.
71. Ma, S., Sun, D., Wang, X.-S., Zhou, H.-C., *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, 46, 2458.

CAPÍTULO 2

PREPARAÇÃO E CARATERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

2.1 Introdução

A imensa variedade de unidades primárias de construção (diversos centros metálicos e inúmeros ligandos orgânicos) permite a preparação de um elevado número de polímeros de coordenação distintos. As estruturas, propriedades e caraterísticas deste tipo de materiais são fortemente determinadas pela seleção do ligando orgânico e do ião metálico, e o tamanho e forma do poro tendem a ser influenciados pelos números de coordenação e estados de oxidação do ião metálico.^{1,2}

No trabalho apresentado neste capítulo desenvolveram-se métodos para a preparação de uma família de polímeros de coordenação porosos e não porosos derivados de ácidos benzeno-polcarboxílicos, para que as suas sínteses sejam ambientalmente e energeticamente mais sustentáveis. A escolha de ligandos com grupos funcionais ácidos carboxílicos ou carboxilatos, bi- e tri-dentados é vantajosa porque têm tendência para formar aglomerados de metal-carboxilato rígidos.³

Na preparação de todos os polímeros de coordenação foi utilizado o mesmo metal de transição, cobre(II) na forma de um sal. Os componentes orgânicos usados foram o ácido benzeno-1,3-5-tricarboxílico ($C_6H_3(CO_2H)_3$), o ácido benzeno-1,4-dicarboxílico ($C_6H_4-1,4-(CO_2H)_2$), o ácido 2-aminobenzeno-1,4-dicarboxílico ($H_2NC_6H_3-1,4-(CO_2H)_2$) e o ácido benzeno-1,3-dicarboxílico ($C_6H_4-1,3-(CO_2H)_2$) que estão representados na Figura 2.1.

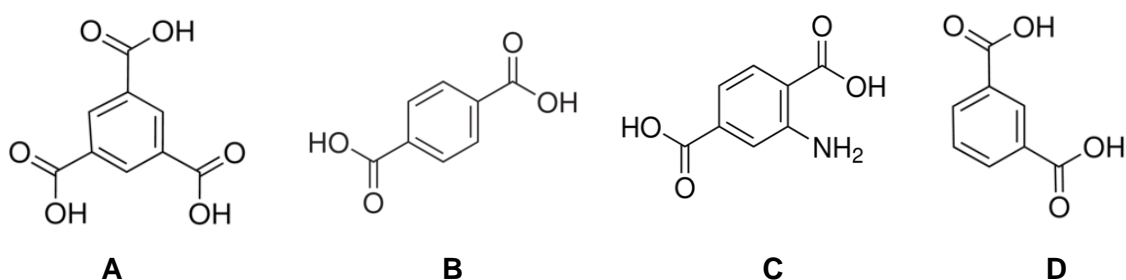


Fig. 2.1 - Representação das estruturas químicas dos ligandos orgânicos utilizados nas sínteses dos polímeros de coordenação porosos; **A** – Ácido trimésico, H_3Trim ; **B** – Ácido tereftálico, H_2Tere ; **C** – Ácido 2-aminotereftálico, H_2Atere ; **D** – Ácido Isoftálico, H_2Isof . Desenhados com recurso ao software ChemBioDraw 13.0.

2.1.1 Polímero de coordenação cobre-trimesato

Cu-Trim é a denominação usada nesta dissertação para o material benzeno-1,3,5-tricarboxilato de cobre(II), de composição química $\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Este polímero de coordenação tem outras designações, tais como Cu-BTC^{4,5,6}, MOF-199^{7,8,9} e HKUST-1 (*The Hong Kong University of Science & Technology*).^{10,11,12}

Com uma estrutura globalmente neutra, é composto por unidades diméricas de cobre-tetracarboxilato com uma pequena separação internuclear $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ de 2,628 Å (Figura 2.2 – esquerda). Estas unidades formam um cristal de faces centradas com simetria *Fm3m*. A sua rede é constituída pelo ião metálico cobre(II) coordenado com os ligandos ácido trimésico, H_3Trim (H_3BTC ou TMA são outros termos para o ácido trimésico), originando uma estrutura tridimensional (3D) cuja estrutura está representada na Figura 2.2 – direita. Assim, os doze átomos de oxigénio de grupos carboxilatos provenientes de dois ligandos orgânicos ligam-se nos quatro sítios de coordenação presentes em cada um dos iões de Cu (II). A esfera de coordenação octaédrica fica completa com a coordenação de duas moléculas de água. O comprimento da ligação Cu–OCO é de 1.952 Å e da ligação Cu–OH₂ é de 2.165 Å.^{10,13,14,15}

Este polímero possui na sua estrutura duas cavidades octaédricas de diferentes tamanhos, a cavidade central com diâmetro interno de 9 Å e uma gaiola mais pequena com cerca de 5 Å de diâmetro. Estas cavidades comunicam-se através de janelas triangulares com 3,5 Å de diâmetro.^{4,9,15,16}

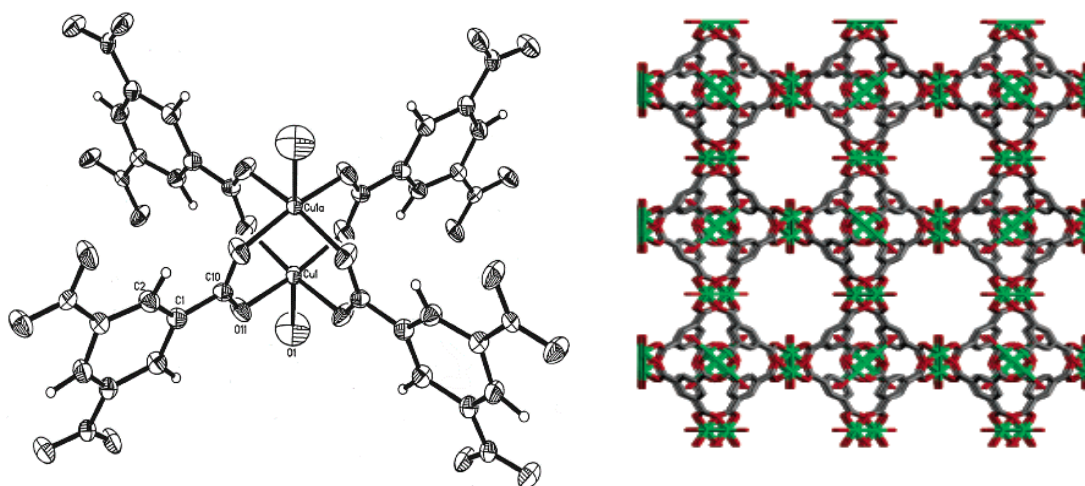


Fig. 2.2 – **(Esquerda)** Unidade dimérica de cobre-tetracarboxilato; **(Direita)** Estrutura do polímero de coordenação Cu-Trim, na qual estão representados os átomos de cobre a verde, os átomos de oxigénio a vermelho e os átomos de carbono a cinzento. Os átomos de hidrogénio não foram representados.

Referência [10, 14]

O Cu-Trim possui estabilidade térmica até 240 °C¹⁰, e foi já investigado como adsorvente de espécies gasosas tais como, N₂, O₂, CO, N₂O, CH₄, C₂H₄, C₂H₆¹⁷, Ar^{14,15}, H₂^{18,19}, NO²⁰, CO₂^{17,20}. Por exemplo, para a adsorção de CO₂ os valores de área superficial pelo método BET são 1448 m².g⁻¹ e pelo método Langmuir 2028 m².g⁻¹, com tamanho de poro de 11,8 Å e volume específico de poro de 0,693 cm³.g⁻¹.²¹

2.1.2 Polímero de coordenação cobre-tereftalato

O polímero de coordenação Cu-Tere com fórmula química Cu(C₈H₄O₄)(H₂O).xH₂O é a designação aqui usada para o material benzeno-1,4-dicarboxilato de cobre(II), também é conhecido como Cu-BDC^{22,23,24} e Cu-TPA^{25,26}.

A sua rede cristalina baseia-se na ligação de coordenação do metal cobre(II) com o ligando bidentado ácido tereftálico, H₂Tere (as denominações H₂BDC e TPA são também usadas para representar este ligando). A rede bidimensional (2D) gerada^{26,27} é baseado num dímero de catiões de cobre, que estão a uma distância de 2,63 Å, e cada um encontra-se coordenado a quatro aniões tereftalato. A cada átomo de cobre está também coordenado uma molécula de dimetilformamida (DMF) em posição axial (Figura 2.3 – esquerda), dando origem a uma estrutura lamelar com geometria piramidal quadrada, e estabilidade térmica até 300 °C.^{28,29,30}

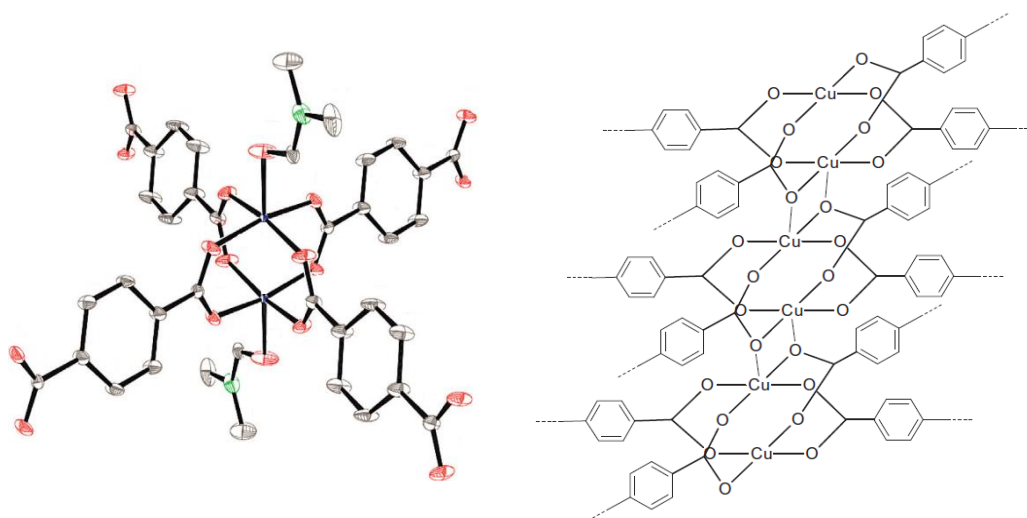


Fig. 2.3 – **(Esquerda)** Dímero de catiões de cobre coordenados com os aniões tereftalatos e com moléculas de DMF. Os átomos representados são os seguintes: cobre com a cor azul, oxigénio com a cor vermelha, carbono com a cor cinzenta e azoto com a cor verde. Os átomos de hidrogénio não foram exibidos. **(Direita)** Representação da estrutura cristalina do polímero Cu-Tere.

Referências [26, 31]

Por remoção térmica da molécula de DMF, ocorre um rearranjo na estrutura e um aumento da área de superfície (Figura 2.3 – direita). Enquanto a estrutura lamelar contém sítios de coordenação acessíveis ao cobre, com a transformação da estrutura estes locais ficam bloqueados pelos ligandos. A área superficial BET é de $625 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, de Langmuir é de $752 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e com um volume de poro de $0,282 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$.^{29,31}

2.1.3 Polímero de coordenação cobre-aminotereftalato

O polímero de coordenação benzeno-2-amino-1,4-dicarboxilato de cobre(II) tem a denominação de Cu-Atere. Este polímero não foi reportado anteriormente na literatura no entanto, como o ligando é um derivado do ácido tereftálico espera-se que tenda a apresentar uma rede cristalina semelhante ao Cu-Tere.³² Desta forma, a sua estrutura poderá ser composta pelo catião cobre(II) no qual está coordenado o ligando ácido 2-aminotereftálico H_2Atere (os termos seguintes também denominam o ligando, 2ATPT^{33,34} ou 2ATA^{35,36}) conhecido por ser um bloco de construção favorável para estruturas extensas.³⁵ No complexo formado os átomos de oxigénio carboxilatos do ligando coordenam-se ao centro metálico. O grupo amina não se liga, mas mesmo assim pode funcionar como aceitador de protões, ou dador em ligações de hidrogénio, afetando o modo de coordenação dos grupos carboxilatos ao metal.^{32,37}

2.1.4 Polímero de coordenação cobre-isoftalato

O material com composição química $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N})(\text{H}_2\text{O})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ corresponde ao polímero de coordenação benzeno-1,3-dicarboxilato de cobre(II). Cu-Isof é a designação deste polímero que possui uma rede bidimensional (2D)³⁸, e cristaliza num sistema cristalino tetragonal e com grupo espacial P4/n .

É composto por unidades diméricas de cobre-tetracarboxilato, o comprimento da ligação Cu–O situa-se no intervalo de 1,956–1,966 Å e a distância Cu...Cu é aproximadamente 2,610 Å. O ligando orgânico utilizado na preparação deste polímero foi o ácido isoftálico H_2Isof , também conhecido como 1,3-BDC³⁹, IPA⁴⁰ ou IPT⁴¹, que tem um ângulo de coordenação de 120° . O centro metálico possui geometria pseudo-octaédrica, cujo plano equatorial é composto por quatro átomos de oxigénio carboxílicos

provenientes dos ligandos, e nas posições axiais encontram-se moléculas de água.^{39,41,42}

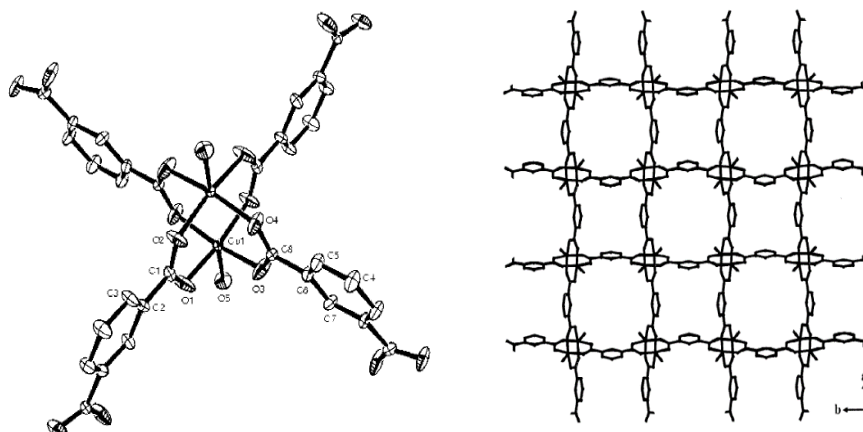


Fig. 2.4 – **(Esquerda)** Representação do centro metálico no qual estão coordenados os ligandos isoftalatos; **(Direita)** Esquema da rede cristalina do polímero Cu-Tere.
Referências [39, 42]

2.1.5 Métodos de síntese

Os polímeros de coordenação apresentados anteriormente foram preparados por vários métodos de síntese (síntese solvotérmica - ST, síntese assistida por micro-ondas - MW e síntese à temperatura ambiente - TA), no sentido de investigar a possibilidade de preparar estes materiais por métodos energética e ambientalmente mais sustentados, como por exemplo a síntese assistida por micro-ondas (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Sistematização dos diferentes métodos de síntese e condições experimentais utilizadas na preparação dos diversos polímeros de coordenação.

Polímeros de Coordenação	Métodos de Síntese		
	Síntese Solvotérmica (ST)	Síntese Assistida por Micro-ondas (MW)	Síntese à Temperatura Ambiente (TA)
Cu-Trim	Temperatura: 403 K Tempo: 12 h	Temperatura: 413 K Tempo: 1 h	Tempo: 23 h
Cu-Tere	Temperatura: 383 K Tempo: 36 h	Temperatura: 383 K Tempo: 1 h	—
Cu-Atere	Temperatura: 383 K Tempo: 36 h	Temperatura: 383 K Tempo: 1 h	—
Cu-Isof	Temperatura: 453 K Tempo: 72 h	Temperatura: 453 K Tempo: 1,5 h	—

2.2 Caracterização de Polímeros de Coordenação Porosos

Os materiais do tipo polímeros de coordenação isolados no decorrer deste trabalho foram caraterizados por diversos métodos, nomeadamente a espectroscopia de infravermelho (FT-IR) obtidos em ATR, a difração de raios-X de pós (do inglês *powder X-Ray Diffraction*, PXRD) e a microscopia eletrónica de varrimento (do inglês *Scanning Electron Microscopy*, SEM).

2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho

As bandas de absorção no infravermelho foram atribuídas a partir de dados disponíveis na literatura⁴³, correspondentes a modos vibracionais existentes nos materiais preparados.

2.2.1.1 Cobre-Trimesato

Na Figura 2.5 estão representados os espectros de absorção no infravermelho (IV) dos polímeros de coordenação Cu-Trim ST, Cu-Trim MW e Cu-Trim TA, e do ligando ácido trimésico, no intervalo de número de onda de 400 a 2000 cm^{-1} .

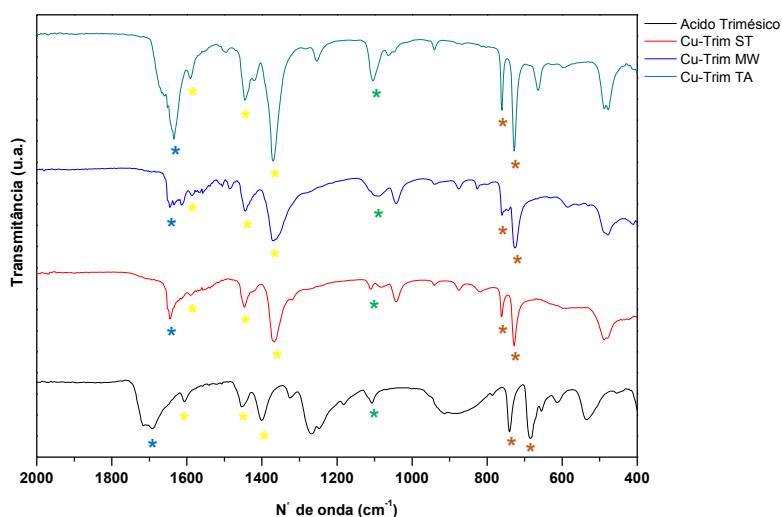


Fig. 2.5 - Espectros de absorção no infravermelho correspondentes ao ligando trimésico e aos materiais Cu-Trim sintetizados pelos diversos métodos.

Na Tabela 2.2, apresenta-se a atribuição das bandas de IV seleccionadas do ligando bem como dos polímeros de coordenação Cu-Trim preparados por diferentes métodos de síntese.

Tabela 2.2 - Bandas de absorção no infravermelho do ácido trimésico e dos compostos sintetizados pelas variadas sínteses.

	Ácido Trimésico	Cu-Trim ST	Cu-Trim MW	Cu-Trim TA
$\nu(\text{C=O})/\text{cm}^{-1}$ *	1690	1644	1646	1634
$\nu(\text{CC})_{\text{ar}}/\text{cm}^{-1}$ *	1402; 1410; 1608	1368; 1446; 1588	1368; 1444; 1586	1370; 1446; 1590
$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ *	1108	1112	1094	1104
$\delta(\text{CH})_{\text{ar}}/\text{cm}^{-1}$ *	686; 740	728; 762	726; 760	728; 760

Os espectros de IV dos polímeros e do ligando apresentam um conjunto de bandas comuns, em que é possível observar as vibrações de elongação das ligações C=O de ácidos carboxílicos que variam entre 1634 a 1690 cm^{-1} , as três bandas de elongação entre carbonos no anel aromático têm números de onda médios 1385, 1428 e 1598 cm^{-1} , as bandas de elongação da ligação C-O de ácidos carboxílicos variam entre 1042 a 1108 cm^{-1} , entre outras representadas na Tabela 2.2. Pode-se confirmar a existência do ligando nos polímeros preparados, sendo que as variações observadas nos materiais relativamente ao ligando livre, podem estar associadas ao facto de o ligando se encontrar coordenado ao metal.

2.2.1.2 Cobre-Tereftalato

Os espetros de IV apresentados na Figura 2.6 correspondem ao ácido tereftálico (ligando) e aos materiais Cu-Tere ST e Cu-Tere MW isolados. A atribuição das bandas de absorção no IV seleccionadas estão representadas na Tabela 2.3.

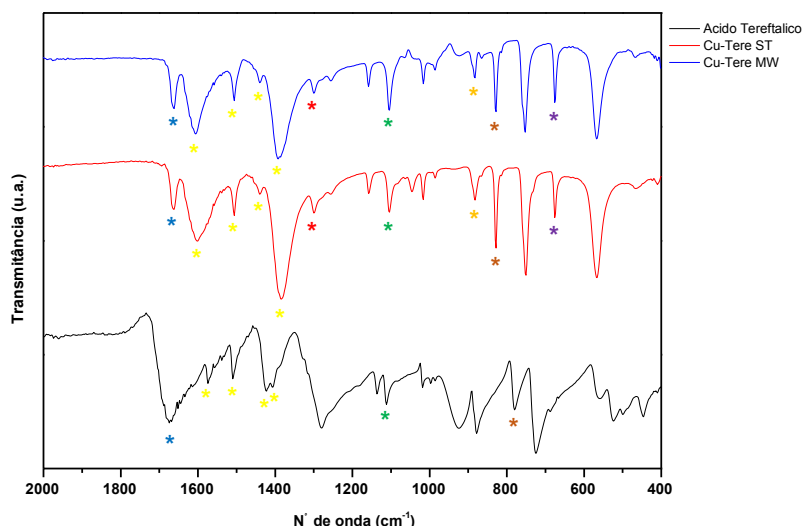


Fig. 2.6 – Espectros de absorção no infravermelho correspondentes ao ligando tereftálico e aos compostos Cu-Tere sintetizados pelos métodos: ST – síntese solvotérmica; MW – síntese assistida por micro-ondas.

Tabela 2.3 - Bandas de absorção no infravermelho do ácido tereftálico e dos materiais preparados.

		Ácido Tereftálico	Cu-Tere ST	Cu-Tere MW
$\nu(\text{C=O})/\text{cm}^{-1}$	*	1674	1662	1662
$\nu(\text{CC})_{\text{ar}}/\text{cm}^{-1}$	*	1406; 1422; 1510; 1574	1394; 1420; 1506; 1606	1384; 1440; 1506; 1602
$^1 \nu_{\text{as}}(\text{CN})/\text{cm}^{-1}$	*	—	1300	1290
$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$	*	1112	1104	1104
$^1 \nu_{\text{s}}(\text{CN})/\text{cm}^{-1}$	*	—	882	882
$\delta(\text{CH})_{\text{ar}}/\text{cm}^{-1}$	*	780	752	750
$^1 \delta(\text{OCN})/\text{cm}^{-1}$	*	—	676	676

Pelas frequências observadas e selecionadas na análise espectroscópica de IV é possível atribuir diversas bandas referentes aos materiais preparados. Observam-se desvios das bandas de elongação do grupo carboxilato nos polímeros relativamente ao ligando livre, que variam na ligação C=O 12 cm^{-1} e na ligação C-O 8 cm^{-1} . As bandas que correspondem ao solvente DMF também estão presentes, nomeadamente as bandas de elongação simétrica e assimétrica da ligação C-N com frequências 882 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} , respetivamente. Os polímeros de coordenação exibem espectros de IV

¹ Modos de vibração relativos à presença do solvente dimetilformamida.

idênticos e bandas características do grupo carboxilato, apontando para a coordenação do ligando livre ao metal.

2.2.1.3 Cobre-Aminotereftalato

As representações gráficas (espectros) e os dados espectroscópicos de IV para o ligando ácido 2-aminotereftálico, bem como para os materiais preparados a partir deste ligando encontram-se apresentados na Figura 2.7 e na Tabela 2.4 respetivamente.

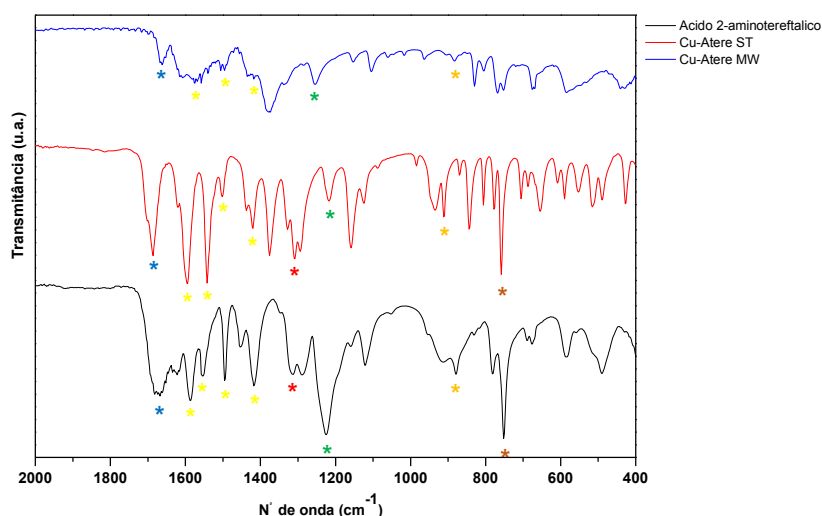


Fig. 2.7 – Espectros de infravermelhos do ligando ácido 2-aminotereftálico e dos polímeros de coordenação Cu-Atere; ST – síntese solvotérmica; MW – síntese assistida por micro-ondas.

Tabela 2.4 - Bandas de absorção no infravermelho atribuídas ao ligando livre e aos polímeros de coordenação preparados.

	Ácido 2-Aminotereftálico	Cu-Atere ST	Cu-Atere MW
$\nu(\text{C=O}) / \text{cm}^{-1}$ *	1682	1686	1662
$\nu(\text{CC})_{\text{ar}} / \text{cm}^{-1}$ *	1418; 1496; 1554; 1588	1420; 1540; 1502; 1598	1414; 1540; 1556
$\nu_{\text{as}}(\text{CN}) / \text{cm}^{-1}$ *	1310	1306	—
$\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$ *	1294	1219	—
$\nu_{\text{s}}(\text{CN}) / \text{cm}^{-1}$ *	880	912	882
$\delta(\text{CH})_{\text{ar}} / \text{cm}^{-1}$ *	726	750	752

A análise dos espectros de IV dos polímeros de coordenação preparados comprovou a presença das bandas do ligando, em particular as correspondentes ao grupo amina e ao grupo carboxilato. As bandas de elongação assimétrica e simétrica da ligação N–H apresentam desvios significativos, enquanto que as bandas do grupo carboxilato mostram valores de números de onda semelhantes aos dos ligandos livre. Embora os espectros dos materiais isolados por método solvotérmico e síntese assistida por micro-ondas sejam bastante distintos, confirma-se a existência do ligando na rede cristalina em ambos os casos.

2.2.1.4 Cobre-Isoftalato

Na Figura 2.8 encontram-se os espectros de vibração obtidos para o ácido isoftálico e para os materiais isolados por síntese solvotérmica (Cu-Isf ST) e síntese assistida por micro-ondas (Cu-Isf MW), no intervalo de número de onda entre 400 e 2000 cm^{-1} . A atribuição de bandas características aponta para a existência da molécula orgânica (ligando) nos polímeros de coordenação isolados pelos dois métodos distintos.

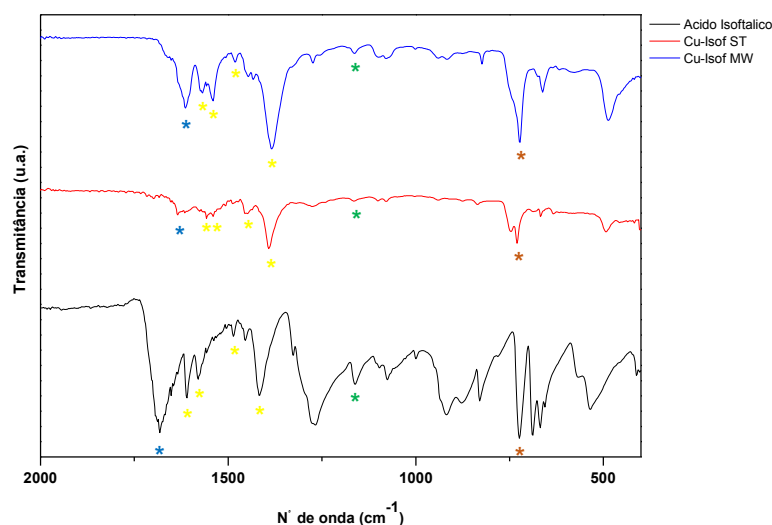


Fig. 2.8 – Espectros de infravermelhos do ligando isoftálico e dos materiais Cu-Isf preparados pelos métodos: ST – síntese solvotérmica; MW – síntese assistida por micro-ondas.

Na Tabela 2.5 estão apresentados os resultados obtidos na análise por espectroscopia de IV aos polímeros preparados e ao ligando livre. Os desvios observados nas bandas de elongação $\nu(\text{C}=\text{O})$ apontam para que o ligando se encontre coordenado ao metal através do grupo carboxilato em ambos os materiais isolados, Cu-Isof ST e Cu-Isof MW.

Tabela 2.5 - Bandas vibracionais correspondentes ao ligando e aos polímeros de coordenação preparados.

	Ácido Isoftálico	Cu-Isof ST	Cu-Isof MW
$\nu(\text{C}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$ *	1682	1634	1614
$\nu(\text{CC})_{\text{ar}}/\text{cm}^{-1}$ *	1418; 1486; 1580; 1610	1392; 1456; 1540; 1558	1386; 1482; 1540; 1568
$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ *	1162	—	—
$\delta(\text{CH})_{\text{ar}}/\text{cm}^{-1}$ *	690; 724	668; 730	662; 722

2.2.2 Difração de raio-X de Pós

2.2.2.1 Cobre-Trimesato

Na Figura seguinte (2.9) representam-se os difratogramas de raios-X de pós dos materiais do tipo Cu-Trim isolados por síntese solvotérmica (Cu-Trim ST), síntese assistida por micro-ondas (Cu-Trim MW) e síntese à temperatura ambiente (Cu-Trim TA).

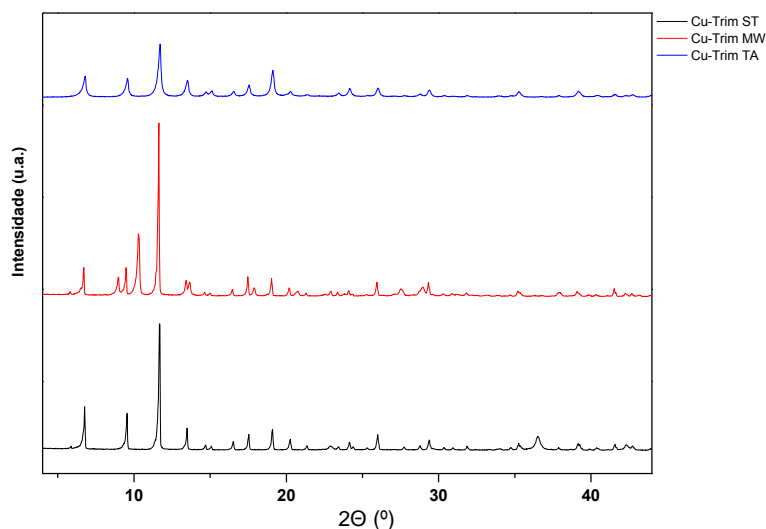


Fig. 2.9 – Difratogramas de raios-X de pós dos polímeros de coordenação Cu-Trim obtidos por síntese solvotérmica, assistida por micro-ondas e à temperatura ambiente.

Após análise dos padrões de difração de raios-X de pós podemos constatar que todos os métodos originaram materiais cristalinos. Além disso, exibem perfis semelhantes ao difratograma reportado na literatura.² O difratograma do polímero Cu-Trim MW mostra reflexões adicionais, podendo encontrar-se uma segunda fase cristalina (ou impureza) em pequena quantidade. Por comparação com os difratogramas dos restantes materiais, o polímero Cu-Trim ST possui picos bem definidos e por isso parece ser o mais cristalino. Da análise comparativa dos difratogramas de raios-X de pós pode concluir-se que se obteve o material Cu-Trim desejado pelos três métodos de síntese utilizados. No entanto, na síntese obtida por micro-ondas parece existir uma segunda fase cristalina, além da desejada.

2.2.2.2 Cobre-Tereftalato

Os modelos de difração do material Cu-Tere isolado por síntese solvotérmica (Cu-Tere ST) e assistida por micro-ondas (Cu-Tere MW) (Figura 2.10) apresentam perfis idênticos entre si, e são coincidentes com o reportado na literatura.²⁹ Os difratogramas indicam a obtenção de materiais cristalinos.

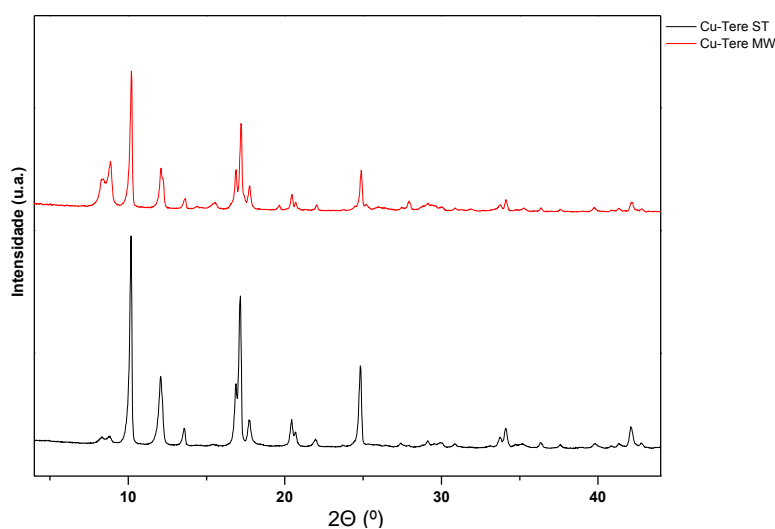


Fig. 2.10 – Difratogramas de raios-X de pós dos polímeros de coordenação preparados a partir das sínteses solvotérmica e assistida por micro-ondas.

2.2.2.3 Cobre-Aminotereftalato

A Figura 2.11 representa os modelos de difração de raios-X de pós obtidos nos materiais do tipo Cu-Atere, isolado por síntese solvotérmica (Cu-Atere ST) e assistida por micro-ondas (Cu-Atere MW). Através da análise dos difratogramas podemos observar que os materiais preparados são cristalinos mas são estruturalmente distintos, não têm a mesma fase cristalina pois exibem perfis totalmente distintos. O difratograma do polímero de coordenação Cu-Atere ST é idêntico ao dos materiais Cu-Tere preparados pelos dois métodos de síntese, apontando para um mesmo modo de coordenação e portanto a mesma estrutura cristalina. Por outro lado, o difratograma do material isolado por síntese de micro-ondas é totalmente distinto, sugerindo a existência de um novo polímero de coordenação com uma estrutura cristalina diferente.

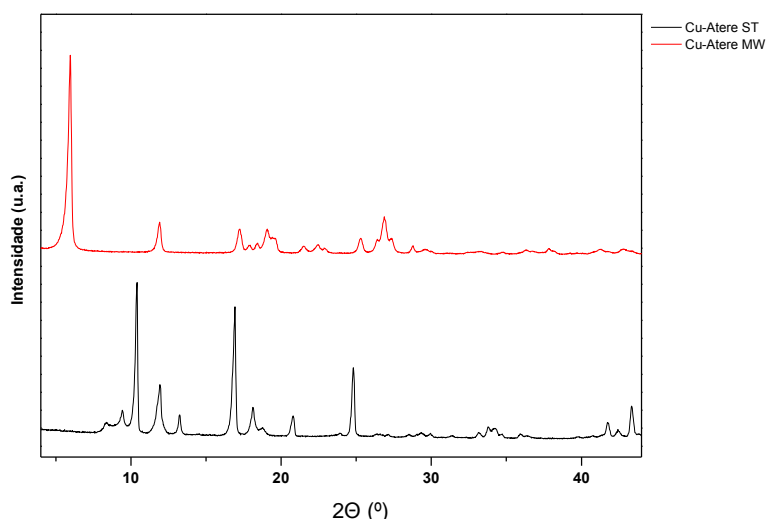


Fig. 2.11 - Difratogramas de raios-X de pós dos materiais Cu-Atere preparados por síntese solvotérmica (ST) e assistida por micro-ondas (MW).

2.2.2.4 Cobre-Isoftalato

Os padrões de difração de raios-X de pós dos materiais do tipo Cu-Isof preparados por sínteses solvotérmica (Cu-Isof ST) e assistida por micro-ondas (Cu-Isof MW) são reportados na Figura 2.12.

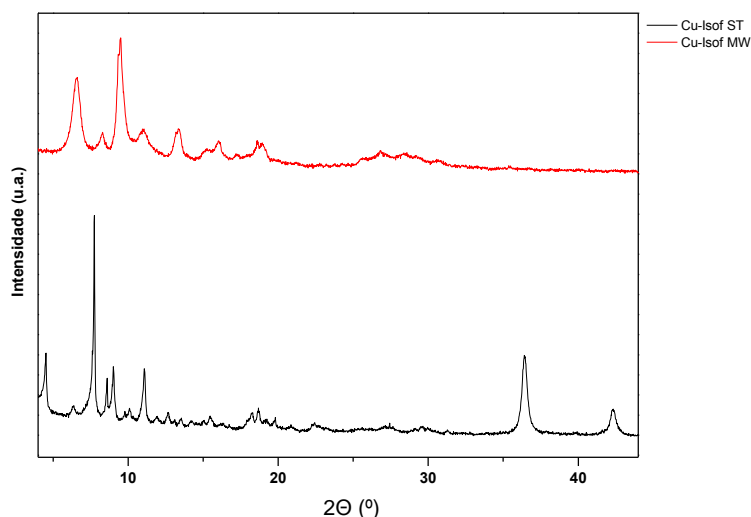


Fig. 2.12 – Difratomogramas de raios-X de pós dos materiais Cu-Isof isolados por síntese solvotérmica e assistida por micro-ondas.

Por observação destes difratogramas de raios-X de pós pode-se concluir que os materiais preparados se encontram em fases cristalinas distintas, como é comprovado pelas nítidas diferenças nos perfis de difração. O polímero Cu-Isof ST possui reflexões bem definidas e de maior intensidade, indicando uma fase pura do material. Por sua vez, o composto Cu-Isof MW apresenta picos mais largos correspondendo a um material com menor cristalinidade (tendencialmente mais amorfo).

2.2.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento

A morfologia dos materiais isolados foi investigada com recurso à microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

2.2.3.1 Cobre-Trimesato

As imagens de SEM da Figura 2.13 mostram algumas diferenças na morfologia e na textura dos polímeros, essencialmente devido aos distintos métodos de síntese utilizados.

Nas imagens do polímero Cu-Trim ST (**A e B**) observa-se a formação de cristais regulares e bem definidos, de geometria tetragonal. O material Cu-Trim MW (**C e D**) tem partículas com geometria paralelepípedica e de diferentes tamanhos. Já o polímero Cu-Trim TA (**E e F**) apresenta partículas com forma irregular e pouco organizadas, apontando nitidamente para a existência de um material com menor cristalinidade. Este facto é curioso, uma vez que seria de esperar que a síntese à temperatura ambiente, pudesse proporcionar um material mais cristalino e mais regular, uma vez que o tempo de reação (23 horas) é consideravelmente superior aos restantes casos.

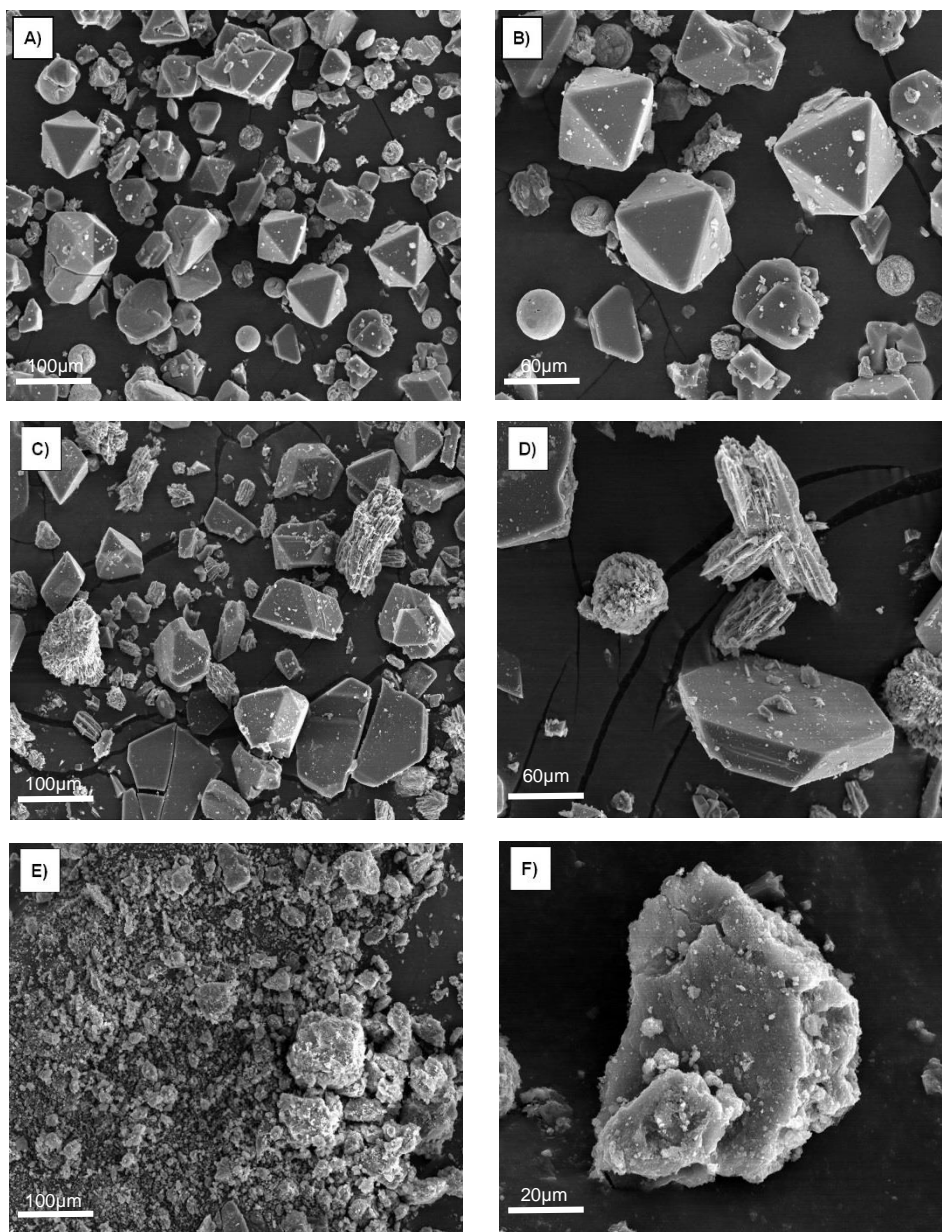


Fig. 2.13 – Imagens de SEM dos materiais Cu-Trim preparados: **A)** e **B)** Cu-Trim ST, **C)** e **D)** Cu-Trim MW, **E)** e **F)** Cu-Trim TA.

2.2.3.2 Cobre-Tereftalato

Foram efetuadas análises de SEM dos materiais do tipo Cu-Tere isolados por sínteses solvotérmica (Cu-Tere ST) e assistida por micro-ondas (Cu-Tere MW) (Figura 2.14).

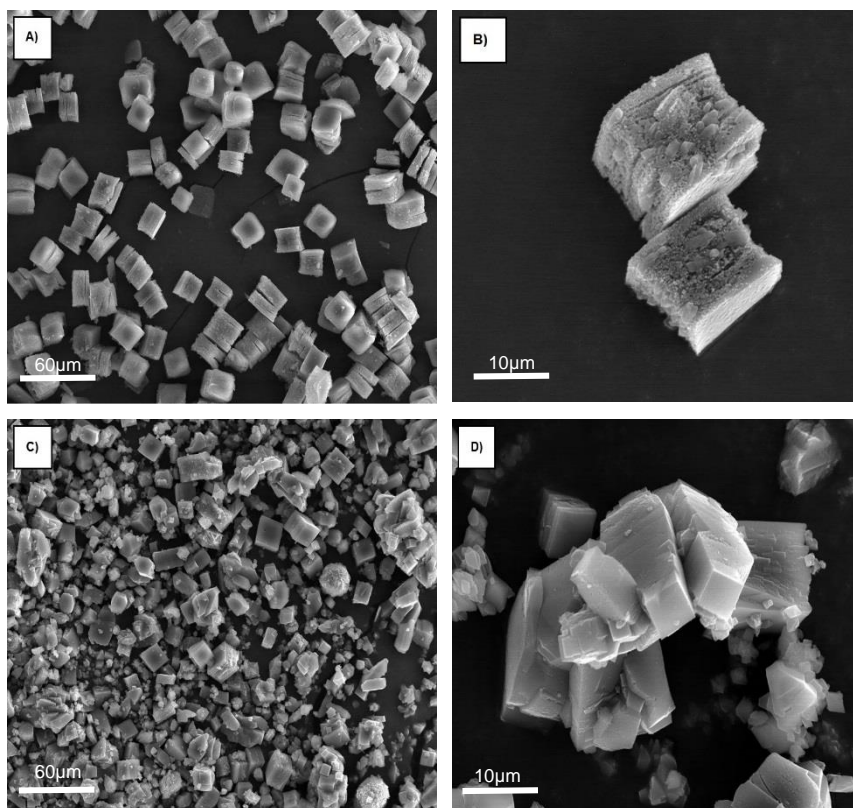


Fig. 2.14 – Imagens de SEM dos polímeros de coordenação Cu-Tere obtidos pelas diferentes sínteses: **A)** e **B)** Cu-Tere ST, **C)** e **D)** Cu-Tere MW.

De facto observam-se semelhanças na morfologia dos polímeros de coordenação preparados pelos dois métodos de síntese. O polímero Cu-Tere ST (**A** e **B**) possui cristais bem definidos com geometria cúbica, enquanto o material Cu-Tere MW (**C** e **D**) mostra partículas com textura diferente do anterior. A semelhança morfológica dos dois materiais está em concordância com os modelos de difração de raios-X de pós (também semelhantes) reportados e analisados anteriormente.

2.2.3.3 Cobre-Aminotereftalato

Da análise das imagens de SEM dos materiais Cu-Atere obtidos por síntese solvotérmica (Cu-Atere ST) e assistida por micro-ondas (Cu-Atere MW) (Figura 2.15) verificam-se diferenças significativas na morfologia das partículas isoladas nos dois métodos de síntese. As imagens **A** e **B** que correspondem ao material Cu-Atere ST mostram cristais regulares e organizados, de tamanhos variados e com geometria cúbica (semelhantes também às partículas observadas em ambos os materiais Cu-Tere). As imagens **C** e **D** correspondentes ao material Cu-Atere MW mostram pequenas partículas irregulares e pouco definidas, nitidamente um material menos cristalino. Esta análise de SEM aponta claramente para a existência de duas fases cristalinas distintas, como foi previamente observado e concluído pelo estudo de difração de raios-X de pós.

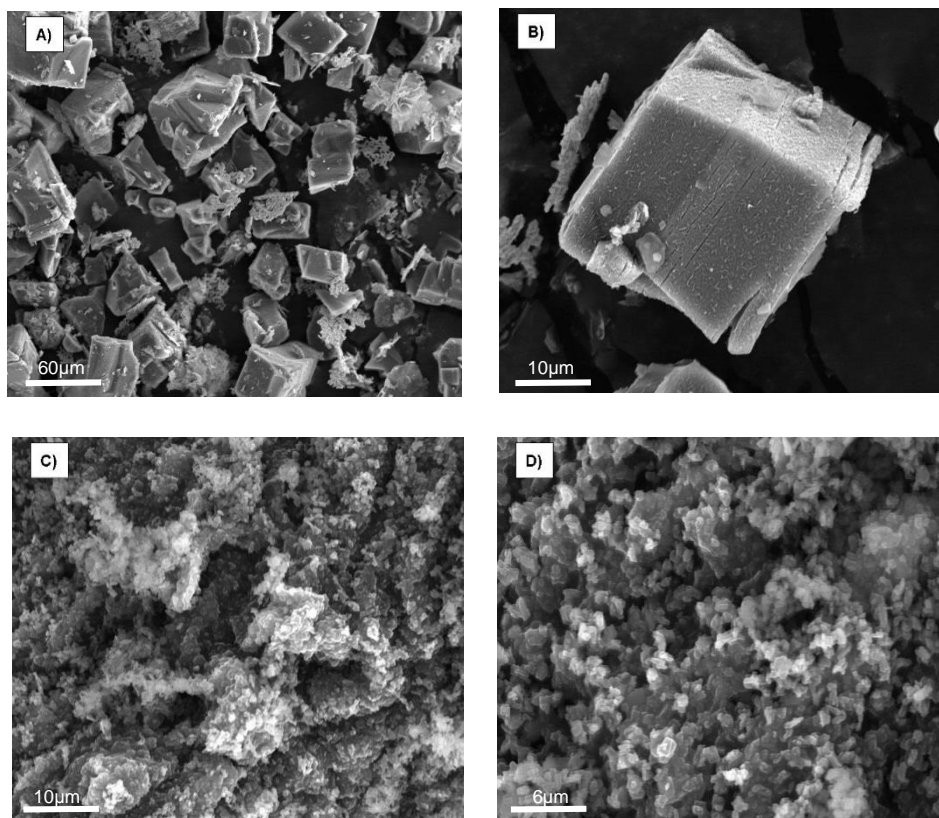


Fig. 2.15 – Imagens de SEM dos materiais Cu-Atere preparados: **A**) e **B**) Cu-Atere ST, **C**) e **D**) Cu-Atere MW.

2.2.3.4 Cobre-Isoftalato

As imagens de SEM dos Cu-Isof isolados pelos dois métodos de síntese distintos apresentam-se na Figura 2.16.

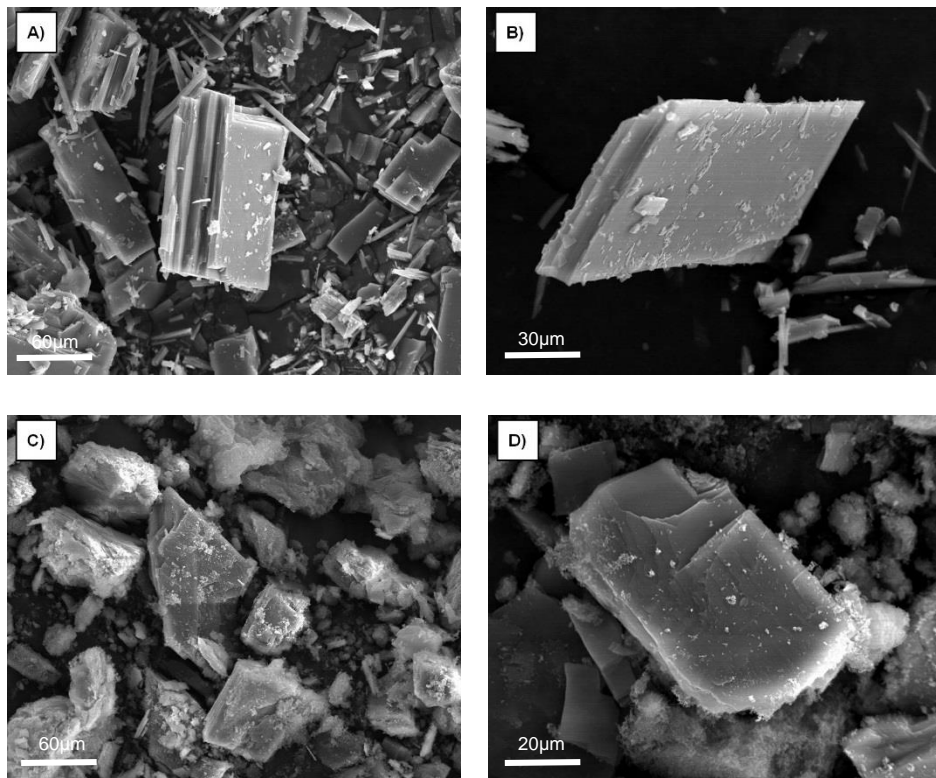


Fig. 2.16 – Imagens de SEM dos materiais Cu-Isof preparados: **A)** e **B)** Cu-Isof ST, **C)** e **D)** Cu-Isof MW.

É possível observar que as imagens **A** e **B** (polímero Cu-Isof ST) revelam partículas bem definidas e regulares, com forma alongada e de diferentes tamanhos. O material Cu-Isof MW (**C** e **D**) parece ser formado por partículas distintas do material anterior, com tamanhos variados e textura irregular. Estas diferenças bastante evidentes na morfologia das partículas são suportadas pelos padrões de difração de raios-X de pós distintos, anteriormente apresentados.

Em suma, por análise dos resultados das técnicas de caracterização dos polímeros de coordenação, verificou-se que os materiais Cu-Trim, Cu-Tere e Cu-Isof foram obtidos com sucesso em todos os métodos de síntese assim como o material Cu-Atere por síntese solvotérmica (ST). No entanto, o material Cu-Atere obtido por síntese assistida por micro-ondas parece ser um novo material com estrutura cristalina diferente do análogo Cu-Atere ST. As sínteses assistida por micro-ondas e à temperatura ambiente parecem apresentar materiais menos cristalinos que os correspondentes pela síntese solvotérmica.

2.3 Referências

1. Keskin, S., Kizilel, S., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**, 50, 1799.
2. Brinda, L., Rajan, K. S., Rayappan, J. B. B., *Journal of Applied Sciences*, **2012**, 12, 1778.
3. Eddaoudi, M., Li, H., Yaghi, O. M., *J Am Chem Soc*, **2000**, 1391.
4. Zhijian Liang, M. M., and Alan L. Chaffee, *Energy & Fuels*, **2009**, 2785.
5. Seo, Y.-K., Hundal, G., Jang, I. T., Hwang, Y. K., Jun, C.-H., Chang, J.-S., *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 119, 331.
6. Wei, Q., Xu, H. W., Yu, X. H., Shimada, T., Rearick, M. S., Hickmott, D. D., Zhao, Y. S., Luo, S. N., *Journal of Applied Physics*, **2011**, 110, 056102.
7. Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R., Yaghi, O. M., *Tetrahedron*, **2008**, 64, 8553.
8. Pinto, M. S., Sierra-Avila, C. A., Hinestroza, J. P., *Cellulose*, **2012**, 19, 1771.
9. Gutierrez-Sevillano, J. J., Caro-Perez, A., Dubbeldam, D., Calero, S., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, 13, 20453.
10. Chui, S. S., *Science*, **1999**, 283, 1148.
11. Grajciar, L., Wiersum, A. D., Llewellyn, P. L., Chang, J.-S., Nachtigall, P., *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 17925.
12. Zhuang, J.-L., Ceglarek, D., Pethuraj, S., Terfort, A., *Advanced Functional Materials*, **2011**, 21, 1442.
13. Marx, S., Kleist, W., Baiker, A., *Journal of Catalysis*, **2011**, 281, 76.
14. Krungleviciute, V., Lask, K., Heroux, L., Migone, A. D., Lee, J. Y., Li, J., Skoulidas, A., *Langmuir*, **2007**, 23, 3106.
15. Vishnyakov, A., Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V., Bulow, M., Wang, Q. M., *American Chemical Society*, **2003**, 3, 713.
16. Martin-Calvo, A., Garcia-Perez, E., Garcia-Sanchez, A., Bueno-Perez, R., Hamad, S., Calero, S., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, 13, 11165.
17. Liu, B., Zhu, Y., Liu, S.-X., Mao, J., *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2012**, 57, 1326.
18. Xiao, B., Wheatley, P. S., Zhao, X., Fletcher, A. J., Fox, S., Rossi, A. G., Megson, I. L., Bordiga, S., Regli, L., Thomas, K. M., Morris, R. E., *J Am Chem Soc*, **2007**, 129, 1203.
19. Wong-Foy, A. G., Matzger, A. J., Yaghi, O. M., *J Am Chem Soc*, **2006**, 128, 3494.
20. Millward, A. R., Yaghi, O. M., *J Am Chem Soc*, **2005**, 127, 17998.

21. Thi, V. N. T., Luu, C. L., Hoang, T. C., Nguyen, T., Bui, T. H., Nguyen, P. H. D., Thi, T. P. P., *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, **2013**, 4,
22. Phan, N. T. S., Nguyen, T. T., Nguyen, K. D., Vo, A. X. T., *Applied Catalysis A: General*, **2013**, 464–465, 128.
23. Zhang, H.-X., Huang, H.-L., Li, C.-X., Meng, H., Lu, Y.-Z., Zhong, C.-L., Liu, D.-H., Yang, Q.-Y., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 12449.
24. Carson, C. G., Ward, J., Liu, X. T., Schwartz, J., Gerhardt, R. A., Tannenbaum, R., *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, 116, 15322.
25. Rarig, R. S., Bewley, L., Burkholder, E., Zubietta, J., *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, **2003**, 42, 2235.
26. Adams, R., Carson, C. G., Ward, J., Tannenbaum, R., Koros, W., *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, 131, 13.
27. Arslan, H. K., Shekhah, O., Wieland, D. C. F., Paulus, M., Sternemann, C., Schroer, M. A., Tiemeyer, S., Tolan, M., Fischer, R. A., Wöll, C., *Journal of the Chemical Society*, **2011**, 133, 8158.
28. Jeazet, H. B. T., Staudt, C., Janiak, C., *Dalton Transactions*, **2012**, 41, 14003.
29. Carson, C. G., Hardcastle, K. I., Schwartz, J., Liu, X. T., Hoffmann, C., Gerhardt, R. A., Tannenbaum, R., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, 2338.
30. Xin, Z., Bai, J., Shen, Y., Pan, Y., *Crystal Growth & Design*, **2010**, 10, 2451.
31. Luz, I., Llabrés i Xamena, F. X., Corma, A., *Journal of Catalysis*, **2012**, 285, 285.
32. Sienkiewicz-Gromiuk, J., Mazur, L., Bartyzel, A., Rzączyńska, Z., *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **2012**, 22, 1325.
33. Rotondo, A., Bruno, G., Brancatelli, G., Nicolò, F., Armentano, D., *Inorganica Chimica Acta*, **2009**, 362, 247.
34. Marino, N., Bruno, G., Rotondo, A., Brancatelli, G., Nicolò, F., *Acta Crystallographica Section C*, **2006**, 62, o587.
35. Karabacak, M., Cinar, M., Unal, Z., Kurt, M., *Journal of Molecular Structure*, **2010**, 982, 22.
36. Arias-Pardilla, J., Salavagione, H. J., Barbero, C., Morallón, E., Vázquez, J. L., *European Polymer Journal*, **2006**, 42, 1521.
37. Rzączyńska, Z., Woźniak, M., Wołodkiewicz, W., Ostasz, A., Pikus, S., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2008**, 91, 951.
38. Kulesza, J., Barros, B. S., da Silva, I. M. V., da Silva, G. G., Junior, S. A., *CrystEngComm*, **2013**, 15, 8881.

39. Lee, H. K., Min, D., Cho, B.-Y., Lee, S. W., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2004**, 25, 1955.
40. Cebula, I., Lu, H., Zharnikov, M., Buck, M., *Chemical Science*, **2013**, 4, 4455.
41. Zhong, R.-Q., Zou, R.-Q., Xu, Q., *Crystal Engineer Communication*, **2011**, 13, 577.
42. Gao, L., Zhao, B., Li, G., Shi, Z., Feng, S., *Inorganic Chemistry Communications*, **2003**, 6, 1249.
43. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. Wiley: **2008**.

CAPÍTULO 3

PREPARAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS: POLIOXOMETALATOS EM COBRE-TRIMESATO

3.1 Introdução

Os polioxometalatos (POMs) são agregados aniônicos inorgânicos obtidos a partir da condensação de poliedros metal-oxigênio, MO_x . Estas unidades poliédricas são geralmente octaedros MO_6 , que estruturalmente partilham vértices, arestas e faces.¹ Estes aniões dividem-se em duas famílias principais: os isopolianiões e os heteropolianiões. Os isopolianiões de fórmula geral $[M_xO_y]^{m-}$, contêm dois tipos de elementos, o oxigênio e um metal, principalmente W (VI), Mo (VI), V (V), Nb (V) e Ta(V). Os heteropolianiões possuem fórmula geral $[X_zM_xO_y]^{n-}$ e são constituídos por mais um elemento que os isopolianiões, um heteroátomo X. O elemento metálico M encontra-se no estado de oxidação mais elevado e é denominado átomo adenda, por ser o elemento que determina a estrutura do POM. Nos heteropolianiões podem existir mais do que um heteroátomo, o heteroátomo primário e o secundário. O heteroátomo primário é essencial para manutenção da estrutura do anião, de forma que não pode ser removido sem que ocorra a destruição do POM. O heteroátomo secundário pode ser removido sem afetar a sustentabilidade da estrutura, originando uma cavidade na mesma. Os heteroátomos podem ser elementos não-metálicos (como P (V)), semi-metais (por exemplo B (III) e Si (IV)), metais de transição e pertencentes ao bloco p (tais como, Co (II), Fe (III) e Al (III)).^{2,3,4,5}

Neste trabalho, foram utilizados heteropolianiões derivados do tipo Keggin: monolacunar e mono-substituído. O anião do tipo Keggin com fórmula geral, $[XM_{12}O_{40}]^{P-}$, tem o nome do investigador que fez a sua primeira caracterização estrutural, J. F. Keggin. Estruturalmente este anião possui um grupo central XO_4 , rodeado por doze octaedros MO_6 , originando quatro grupos de três octaedros cada (M_3O_{13}). Estes aglomerados octaédricos partilham entre si vértices e arestas de átomos de oxigênio, e é por isso que os oxigénios mostram diferentes ligações com os restantes átomos na estrutura.^{5,6} De acordo com a posição que ocupam na estrutura do anião, os oxigénios possuem diferentes designações: O_a representa os átomos de oxigênio ligados diretamente ao heteroátomo primário X, O_b é a designação para os átomos de oxigênio que estão ligados aos dois metais do mesmo grupo M_3O_{13} (partilha de vértice), O_c representa o átomo de oxigênio que estabelece ligação entre dois metais de diferentes grupos M_3O_{13} (partilha de aresta), e O_d é a denominação para o átomo de oxigênio não partilhado (terminal).^{7,8} Na Figura 3.1 encontram-se esquematizadas as diferentes posições dos átomos de oxigênio na estrutura do anião do tipo Keggin.

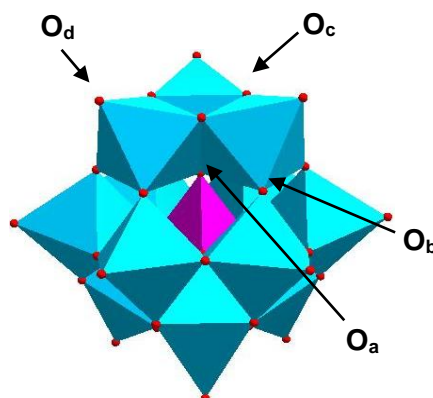


Fig. 3.1 – Representação do anião do tipo Keggin e as diferentes designações dos átomos de oxigénio.

A partir do anião do tipo Keggin conseguem-se obter espécies lacunares por remoção de um ou mais grupos MO^{4+} . Um anião de Keggin é monolacunar $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{(p+4)-}$ quando é removido um grupo MO^{4+} por hidrólise alcalina (o átomo de oxigénio de saída é sempre um oxigénio terminal). O anião formado possui uma lacuna constituída por cinco átomos de oxigénio com facilidade para coordenarem com metais de transição (M'). A reação do anião monolacunar com o catião metálico resulta num complexo mono-substituído, com estrutura geral $[\text{XM}_{11}\text{M}'(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{n-}$. A esfera de coordenação octaédrica do metal fica completa com adição de um ligando monodentado L, normalmente H_2O . Na Figura 3.2 encontra-se esquematizada a sequência de modificações que originam os aniões monolacunar e mono-substituído.⁵

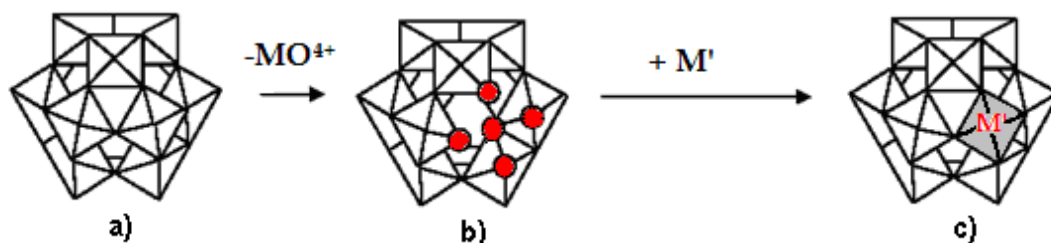


Fig. 3.2 – Representação das estruturas poliédricas de **a)** anião do tipo Keggin, **b)** anião monolacunar, **c)** anião mono-substituído; os círculos vermelhos representam os átomos de oxigénio da lacuna.

Nas últimas décadas tem-se verificado um crescente interesse da comunidade científica na investigação com POMs como é atestado pelo aumento significativo no número de publicações relacionadas com este composto. A elevada diversidade de aplicações dos POMs relaciona-se com os diferentes elementos e estruturas que os constituem, podendo ser aplicados em áreas como química dos materiais, catálise, medicina, entre outras.²

No presente trabalho de Mestrado prepararam-se dois materiais compósitos diferentes, os quais foram testados como catalisadores heterogéneos em reações de oxidação (apresentadas no Capítulo 4). Os materiais compósitos foram obtidos e isolados por incorporação de dois POMs na rede do polímero de coordenação 3D poroso Cu-Trim, sintetizado pelo método solvotérmico (Capítulo 2).

Os POMs são complexos inorgânicos reconhecidos por serem catalisadores ativos, particularmente os heteropolianiões do tipo Keggin como os mais ativos.⁹ Recentemente, os polímeros de coordenação têm sido usado em como estrutura de suporte para o POM para preparação de catalisadores heterogéneos.¹⁰ Na literatura encontram-se apenas exemplos escassos de encapsulações de aniões do tipo Keggin no Cu-Trim.^{10,11,12,13}

Este trabalho permitiu a continuação do estudo de heteropolianiões mas numa vertente que não foi explorada anteriormente, que são os derivados do anião do tipo Keggin, o anião monolacunar (PW_{11}) e o anião mono-substituído de Cobalto ($PW_{11}Co$) imobilizado no Cu-Trim. Os polioxometalatos usados neste trabalho possuem como elemento metálico o catião tungsténio, e como heteroátomo o catião fósforo (Tabela 3.1). Desta forma, os compósitos preparados foram $PW_{11}@Cu-Trim$ e $PW_{11}Co@Cu-Trim$.

Tabela 3.1 – Fórmulas moleculares e denominações dos polioxometalatos usados neste trabalho.

POMs	Fórmula Molecular	Denominação
Anião Monolacunar	$K_7PW_{11}O_{39} \cdot nH_2O$	PW_{11}
Anião Mono-substituído	$K_5PW_{11}CoO_{39} \cdot yH_2O$	$PW_{11}Co$

3.2 Caracterização dos Compósitos

Prepararam-se os compósitos $PW_{11}@Cu\text{-Trim}$ e $PW_{11}Co@Cu\text{-Trim}$ constituídos pelos polioxometalatos monolacunar PW_{11} e mono-substituído $PW_{11}Co$, respectivamente. A preparação destes materiais resultou da encapsulação dos polioxometalatos na rede do polímero de coordenação 3D poroso Cu-Trim $[Cu_3(C_9H_3O_6)_2 \cdot xH_2O]$.

Os materiais compósitos foram caracterizados pelas técnicas anteriormente utilizadas assim como por espectroscopia de energia dispersiva (EDS, do inglês “*Energy Dispersive Spectroscopy*”).

3.2.1 Compósito com polioxometalato do tipo monolacunar

Na Tabela 3.2 estão representados os resultados obtidos para as bandas de absorção no IV atribuídas às vibrações dos polioxoanions do compósito $PW_{11}@Cu\text{-Trim}$. As bandas foram atribuídas de acordo com os dados encontrados na literatura para o composto PW_{11} .^{14,15}

Tabela 3.2 – Bandas de absorção no infravermelho (cm^{-1}) do POM PW_{11} (retiradas da literatura) e do compósito $PW_{11}@Cu\text{-Trim}$ (experimentais).

	$\nu_{as}(P-O_a)$ *	$\nu_{as}(W-O_d)$ *	$\nu_{as}(W-O_b-W)$ *	$\nu_{as}(W-O_c-W)$ *
PW_{11}				
Literatura ^{14,15}	946	904	852	796
$PW_{11}@Cu\text{-Trim}$	980	900	828	800

Na Figura 3.3 apresentam-se os espectros de IV do compósito $PW_{11}@Cu\text{-Trim}$ e do polímero de coordenação Cu-Trim, no intervalo de número de onda de 400 a 2000 cm^{-1} .

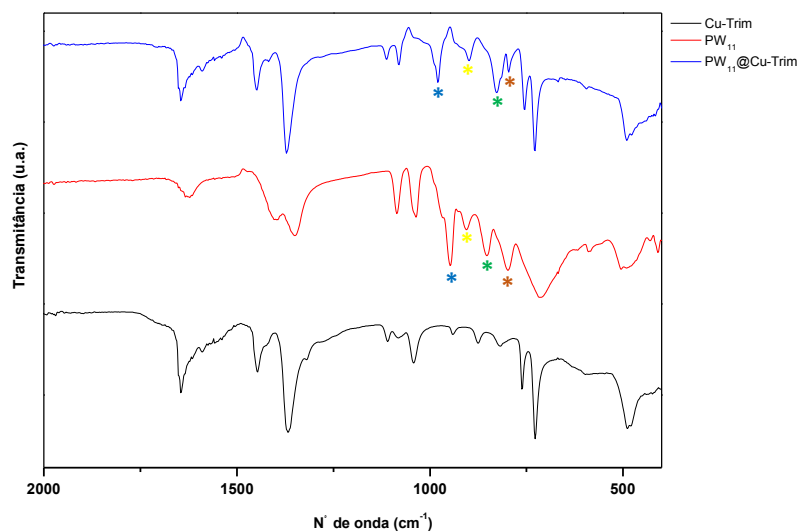


Fig. 3.3 – Espectros de infravermelho do polímero de coordenação Cu-Trim, do polioxometalato PW₁₁ e do material compósito PW₁₁@Cu-Trim.

O espectro de IV do compósito PW₁₁@Cu-Trim apresenta um conjunto de bandas características dos polioxometalatos. Observam-se as vibrações de elongação assimétrica da ligação P-O_a a 980 cm⁻¹, a banda de elongação assimétrica da ligação entre o átomo de tungsténio e o oxigénio terminal (W-O_d) com número de onda 900 cm⁻¹, a banda de elongação assimétrica da ligação W-O_b-W, que corresponde ao átomo de oxigénio que está ligado aos dois metais do mesmo grupo M₃O₁₃ com número de onda 828 cm⁻¹, e a vibração de elongação assimétrica da ligação do átomo de tungsténio e o oxigénio que estabelece ligação entre dois metais de diferentes grupos M₃O₁₃ (W-O_c-W) com número de onda 800 cm⁻¹. Na Figura 3.4 é possível visualizar ainda as bandas características polímero de coordenação Cu-Trim (mencionadas no Capítulo 2), confirmando-se deste modo a integridade do polímero de coordenação e a presença do polioxometalato na rede do polímero de coordenação.

Na Figura 3.4 estão exibidos os difratogramas de raio-X de pós do Cu-Trim realizados antes e após a encapsulação do POM.

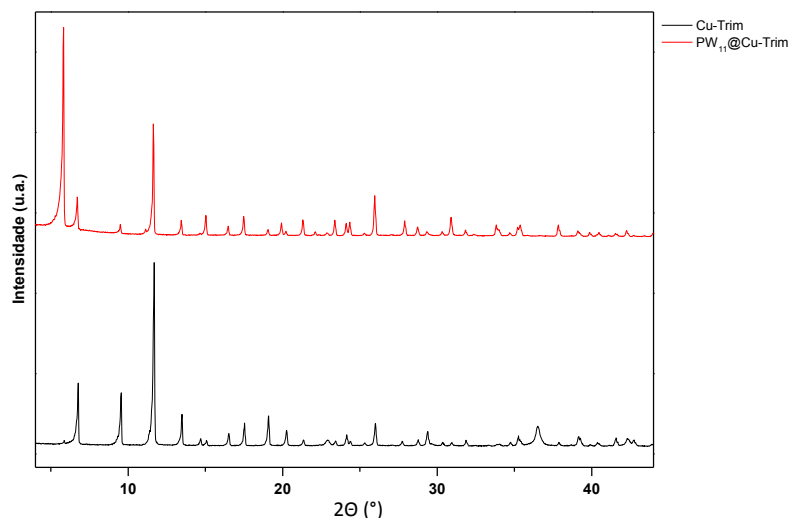


Fig. 3.4 – Difratomogramas de raios-X de pós do material poroso Cu-Trim e do composto $PW_{11}@Cu-Trim$.

Os padrões de difração de pós apresentados revelam pequenas diferenças no perfil. Por comparação do difratograma do polímero Cu-Trim com o do composto $PW_{11}@Cu-Trim$, o primeiro apresenta reflexões com maior intensidade o que confirma a maior cristalinidade. No difratograma do composto $PW_{11}@Cu-Trim$ são visíveis duas reflexões com maior intensidade ($5,8^\circ$ e $26,0^\circ$), atribuídas a alterações de densidade eletrônica da estrutura cristalina de Cu-Trim em consequência da inclusão de POM. Não se observa a existência de picos adicionais relacionados com o POM, porque encontra-se disperso pela rede do suporte (numa fase amorfa).

Através da análise por microscopia eletrônica de varrimento observou-se as imagens (Figura 3.5) relativas às superfícies do composto preparado e do polímero de coordenação utilizado como suporte, captadas com a ampliação $\times 1000$.

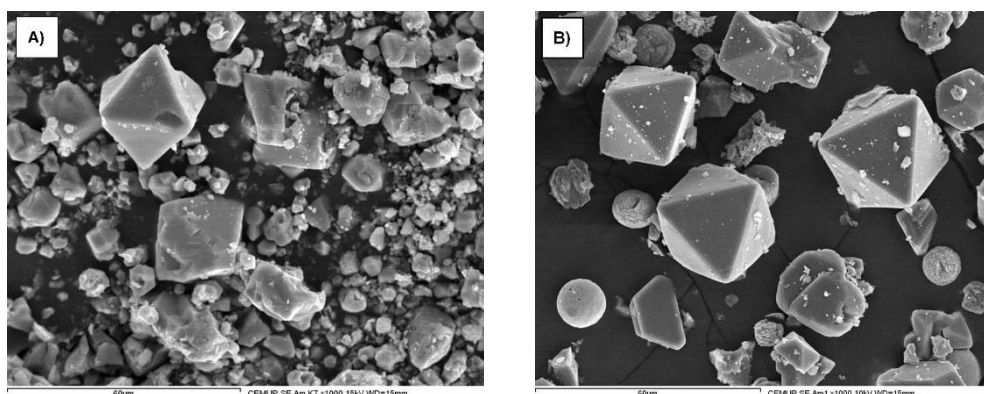


Fig. 3.5 – Imagens de SEM de **A)** composto $PW_{11}@Cu-Trim$ e **B)** material Cu-Trim.

As imagens de SEM mostraram semelhanças na morfologia e na textura do compósito e do polímero de coordenação. Para ambos observam-se cristais de geometria tetragonal. Adicionalmente no sólido correspondente ao material compósito (Figura 3.6 A) são também visíveis partículas de diferentes tamanhos e formas pouco definidas. Estes resultados permitem afirmar que o compósito se encontra numa fase menos cristalina, eventualmente devido à presença do POM, e que o polímero de coordenação preserva a sua estrutura mesmo após a encapsulação do POM.

Para o material compósito $PW_{11}@Cu$ -Trim realizou-se uma análise de EDS (Figura 3.6) de forma a confirmar os elementos presentes. Foram identificados os elementos carbono, oxigénio em maior quantidade, cobre e tungsténio que suportam a presença do POM e do polímero de coordenação no compósito

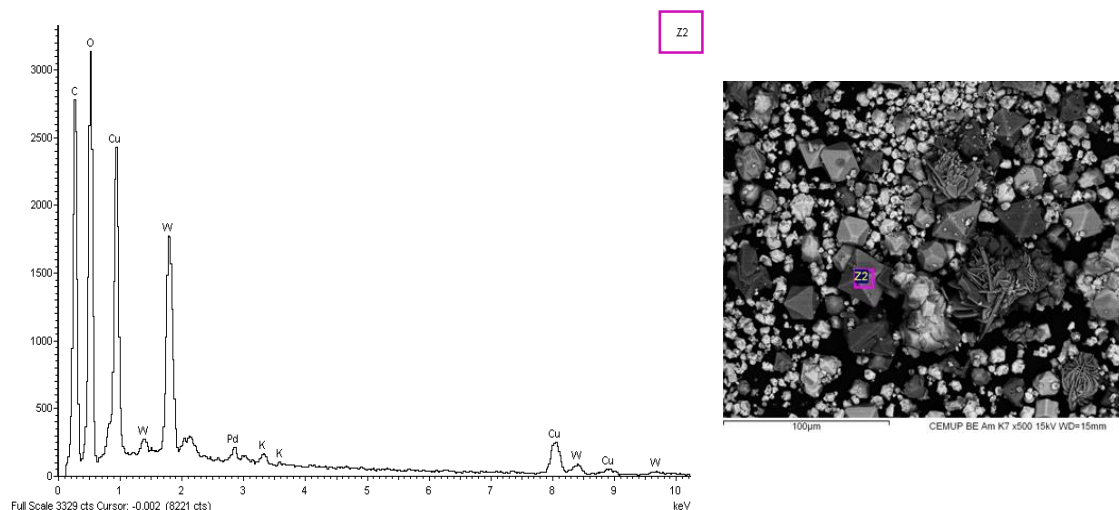


Fig. 3.6 – Espectro de EDS do compósito $PW_{11}@Cu$ -Trim.

3.2.2 Compósito com polioxometalato do tipo mono-substituído de cobalto

Na Tabela 3.3 encontram-se selecionadas as bandas de absorção no IV, que são atribuídas às vibrações do polioxometalato no compósito $PW_{11}Co@Cu-Trim$. As bandas foram assinaladas de acordo com os dados encontrados na literatura para o composto $PW_{11}Co$.¹⁶

Tabela 3.3 – Bandas de absorção no infravermelho (cm^{-1}) do POM $PW_{11}Co$ (retiradas da literatura) e do compósito $PW_{11}Co@Cu-Trim$ (experimentais).

	$\nu_{as}(P-O_a)$ *	$\nu_{as}(W-O_d)$ *	$\nu_{as}(W-O_b-W)$ *	$\nu_{as}(W-O_c-W)$ *
$PW_{11}Co$ Literatura ¹⁶	1054 - 1071	953	879	804
$PW_{11}Co@Cu-Trim$	1082 1112	980	898	826

Na Figura 3.7 são apresentados os espectros de IV obtidos a partir do compósito $PW_{11}Co@Cu-Trim$ e do polímero de coordenação Cu-Trim, no intervalo de número de onda de 400 a 2000 cm^{-1} .

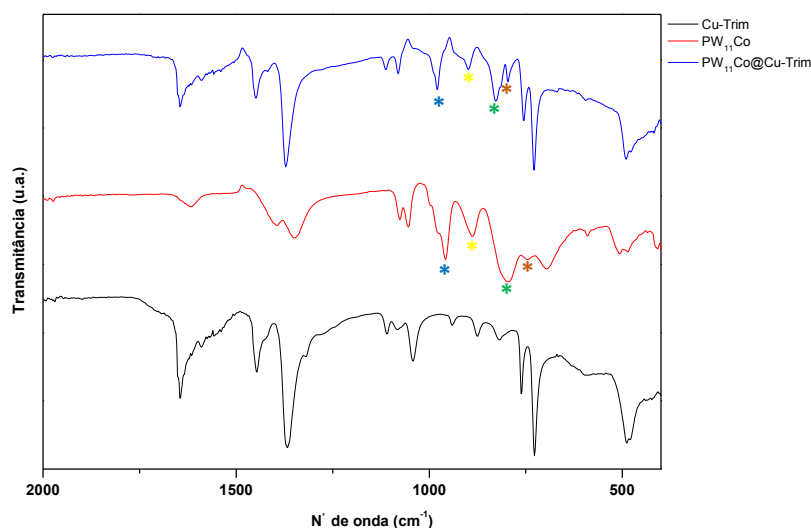


Fig. 3.7 - Espectros de infravermelhos do polímero de coordenação Cu-Trim, do polioxometalato $PW_{11}Co$ e do material compósito $PW_{11}Co@Cu-Trim$.

O espectro de IV do composto $PW_{11}Co@Cu-Trim$ exibe um conjunto de bandas características dos polioxometalatos, do tipo Keggin (Tabela 3.3). As vibrações que se observam são as correspondentes à elongação assimétrica da ligação $P-O_a$ a 980 cm^{-1} , à banda de elongação assimétrica da ligação $W-O_d$ (oxigénio terminal) com número de onda de 900 cm^{-1} , à banda de elongação assimétrica da ligação $W-O_b-W$ (826 cm^{-1}), e à vibração de elongação assimétrica da ligação $W-O_c-W$ a 796 cm^{-1} . Na Figura 3.7 podem ainda visualizar-se e identificar-se as bandas características do polímero de coordenação $Cu-Trim$ (mencionadas no Capítulo 2), confirmando-se a integridade do sólido de suporte e a presença do polioxometalato na rede do polímero de coordenação.

Os difratogramas de raio-X de pós apresentados na Figura 3.8 foram realizados antes e após a encapsulação do POM, ou seja ao polímero de coordenação $Cu-Trim$ e ao composto $PW_{11}Co@Cu-Trim$, respetivamente.

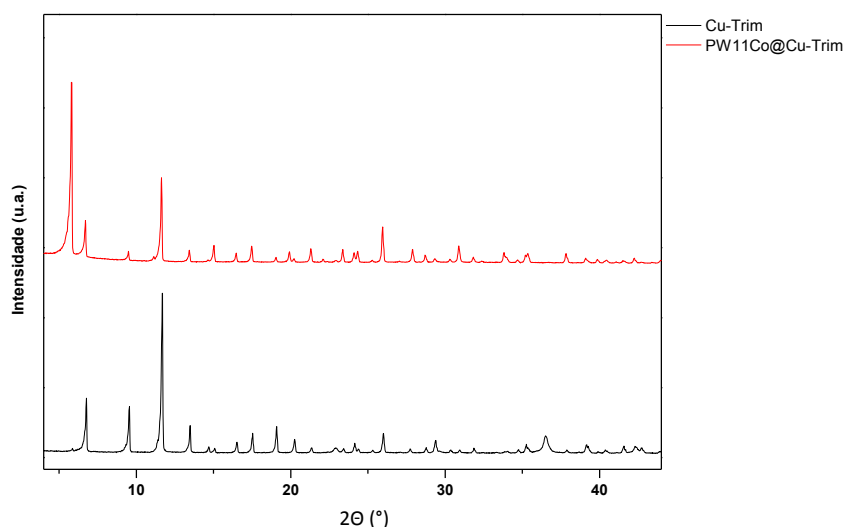


Fig. 3.8 – Difratogramas de raios-X de pós de composto $PW_{11}Co@Cu-Trim$ e do polímero de coordenação $Cu-Trim$.

Os modelos de difração de pós mostram ligeiras alterações. O difratograma do composto $PW_{11}Co@Cu-Trim$ apresenta apenas duas reflexões com maior intensidade ($5,8^\circ$ e $26,0^\circ$) comparando com o difratograma do polímero $Cu-Trim$, que possui um perfil com picos bem definidos e estreitos (maior cristalinidade). A encapsulação do POM na rede cristalina do polímero de coordenação é o responsável por esta variação relativa da intensidade dos picos. Não há presença de picos adicionais no difratograma do composto, relacionados com o POM porque este se encontra disperso pela rede/poros do polímero de coordenação, apresentando um comportamento de um composto amorfo.

As imagens obtidas na análise de SEM estão representadas na Figura 3.9 (captadas com a ampliação x1000).

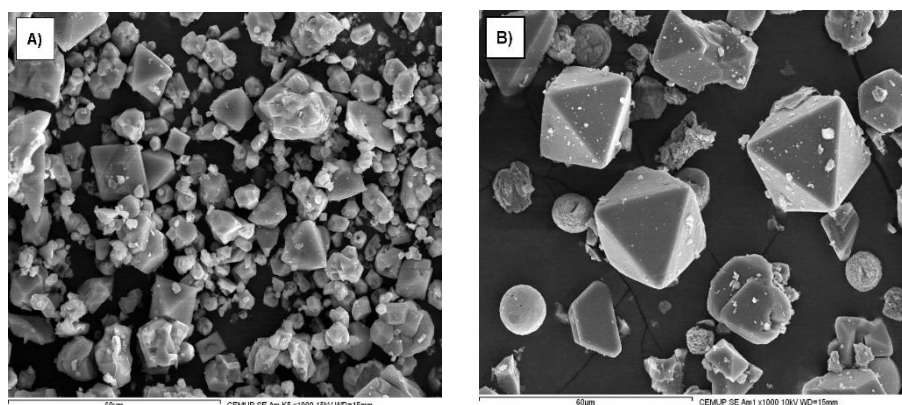


Fig. 3.9 – Imagens de SEM de **A)** compósito $PW_{11}Co@Cu$ -Trim e **B)** polímero de coordenação Cu-Trim.

As imagens anteriores apresentam semelhanças morfológicas. As partículas do Cu-Trim são regulares e bem definidas, com cristais tetragonais. Em contrapartida, na imagem correspondente ao compósito **B** observam-se cristais de geometria tetragonal, e partículas formas e tamanhos mais variados. Pode concluir-se que o compósito encontra-se numa fase menos cristalina comparativamente ao material, e o polímero de coordenação Cu-Trim consegue reter a sua forma após a encapsulação do POM.

O material $PW_{11}@Cu$ -Trim foi analisado por EDS (Figura 3.10), o qual permitiu identificar os elementos presentes nesse compósito. Os elementos identificados foram o carbono, oxigénio em maior quantidade, cobre e tungsténio que pertencem à constituição do $PW_{11}Co@Cu$ -Trim, confirmando assim inequivocamente a presença de POM no material compósito.

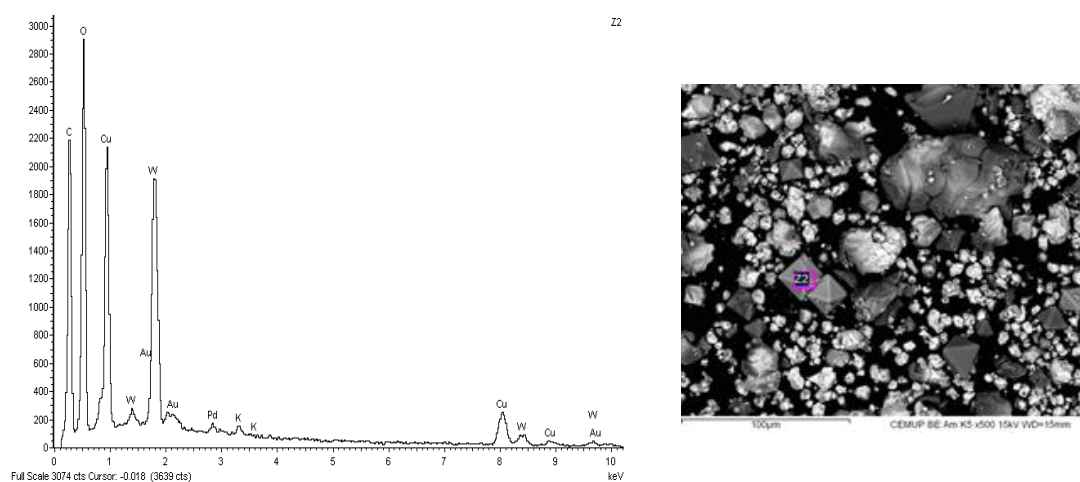


Fig. 3.10 – Espectro EDS obtido na análise do compósito $PW_{11}Co@Cu$ -Trim.

3.3 Referências

1. Cavaleiro, A. M. V., De Jesus, J. D. P., Nogueira, H. I. S., *Complexes of Keggin-Type Monolacunary Heteropolytungstates: Synthesis and Characterisation*. Wiley-VCH: **1999**; p 444.
2. Long, D. L., Tsunashima, R., Cronin, L., *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 49, 1736.
3. Pope, M. T., Müller, A., *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*. Kluwer Academic Publishers: **1994**.
4. Borrás-Almenar, J. J., Coronado, E., Müller, A., Pope, T., *Polyoxometalate Molecular Science*. Springer: **2003**.
5. Pope, M. T., *Springer-Verlag*, **1983**,
6. Keggin, J. F., *NATURE*, **1933**, 131, 908.
7. Baker, L. C. W., Glick, D. C., *Chemical Reviews*, **1998**, 98, 3.
8. Jeannin, Y. P., *Chemical Reviews*, **1998**, 98, 51.
9. Granadeiro, C. M., Barbosa, A. D. S., Silva, P., Paz, F. A., Saini, V. K., Pires, J., Castro, B., Balula, S. S., Cunha-Silva, L., *Applied Catalysis A: General*, **2013**, 453, 316.
10. Kayaert, S., Bajpe, S., Masschaele, K., Breynaert, E., Kirschhock, C. E. A., Martens, J. A., *Thin Solid Films*, **2011**, 519, 5437.
11. Wee, L. H., Janssens, N., Bajpe, S. R., Kirschhock, C. E. A., Martens, J. A., *Catalysis Today*, **2011**, 171, 275.
12. Wee, L. H., Wiktor, C., Turner, S., Vanderlinden, W., Janssens, N., Bajpe, S. R., Houthoofd, K., Van Tendeloo, G., De Feyter, S., Kirschhock, C. E. A., Martens, J. A., *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134, 10911.
13. Sun, C.-Y., Liu, S.-X., Liang, D.-D., Shao, K.-Z., Ren, Y.-H., Su, Z.-M., *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 1883.
14. Rocchiccioli-Deltcheff, C., Fournier, M., Franck, R., Thouvenot, R., *Inorganic Chemistry*, **1983**, 22, 207.
15. Pizzio, L. R., Cáceres, C. V., Blanco, M. N., *Applied Surface Science*, **1999**, 151, 91.
16. Klevtsova, R. F., Yurchenko, E. N., Glinskaya, L. A., Kuznetsova, L. I., Detusheva, L. G., Lazarenko, T. P., *Journal of Structural Chemistry*, **1992**, 32, 538.

CAPÍTULO 4

ESTUDOS CATALÍTICOS EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

4.1 Introdução

O sucesso de uma química mais sustentável a nível industrial no século XXI é proporcionado pela catálise, que tem sido a responsável pelo desenvolvimento de novos processos químicos, cada vez mais sustentável tanto a nível económico com ambiental.¹

As reações de oxidação de compostos orgânicos são reações de elevada importância, e aplicadas em várias áreas como a indústria farmacêutica, petrolífera e de polímeros. A aplicação de POMs em catálise oxidativa tem vindo a ser muito estudada, tanto em catálise homogénea como heterogénea, devido à sua versatilidade e compatibilidade com sistemas catalíticos “amigos” do ambiente.²

Neste trabalho, as reações de oxidação estudadas ocorreram na presença de catalisadores heterogéneos, ou seja, os reagentes e catalisador sólido encontram-se em fases diferentes. A possibilidade de imobilização dos POMs em suportes sólidos é uma das vantagens da catálise heterogénea, além de prevenir a destruição do catalisador, permite recuperá-lo através de reciclagem e desta forma reutilizá-lo.^{3,4}

De entre os compósitos já estudados em reações de catálise heterogénea dentro do grupo de investigação, o material MIL-101 tem sido o mais aplicado como suporte sólido para incorporar diferentes POMs (POMs@MIL-101), sendo estes aplicados em várias reações catalíticas oxidativas.^{5,6,7,8}

As atividades catalíticas dos compósitos preparados no Capítulo 3, $PW_{11}@Cu$ -Trim e $PW_{11}Co@Cu$ -Trim, além do suporte sólido utilizado (o polímero de coordenação 3D poroso Cu-Trim), foram estudadas para reações de oxidação de diversos substratos, na presença de peróxido de hidróxido (H_2O_2) e de terc-butil hidroperóxido (TBHP), como oxidantes.

As reações catalíticas apresentadas de seguida foram seguidas e monitorizadas através da análise por cromatografia gasosa, tendo-se obtido um cromatograma para cada tempo definido da reação.

4.2 Estudos Catalíticos com o Cobre-Trimesato: otimização do sistema

Na indústria química um dos processos catalíticos de grande interesse é a catálise oxidativa de álcoois a carbonilos. Os compostos de carbonilo, cetonas e aldeídos, são amplamente utilizados como intermediários para a perfumaria, produtos farmacêuticos, corantes e agroquímicos. O processo de obtenção de benzaldeído usado nas indústrias não era energética e ambientalmente favorável, o que levou os investigadores a explorarem novos métodos de síntese, tal como a catálise oxidativa do álcool benzílico para benzaldeído.^{9,10}

O desempenho catalítico do polímero de coordenação Cu-Trim foi estudado em reações de oxidação do álcool benzílico, na presença de TBHP, como agente oxidante. Na Figura 4.1 encontra-se a equação química da reação de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído.

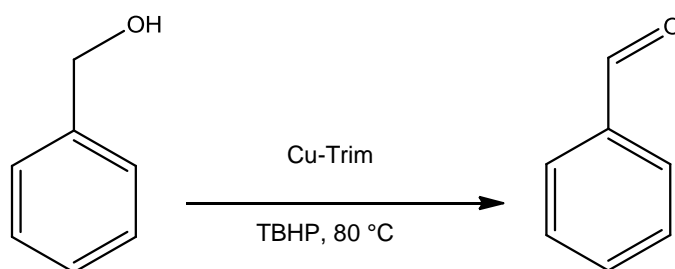


Fig. 4.1 – Equação química da reação de oxidação do álcool benzílico catalisada pelo material Cu-Trim.

Para a realização e estudo das reações catalíticas utilizou-se o substrato álcool benzílico, o oxidante TBHP, o catalisador Cu-Trim, o co-catalisador TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) e o solvente acetonitrilo a 80°C.

Na tabela 4.1 estão sumariadas as condições reacionais usadas nas reações de oxidação do álcool benzílico com diferentes condições experimentais, nomeadamente na quantidade de catalisador. Os resultados da conversão do álcool benzílico são apresentados ao fim de 24 horas de reação.

Tabela 4.1 – Condições reacionais usadas na oxidação do álcool benzílico catalisada com diferentes quantidades de catalisador, na presença de TEMPO como co-catalisador e TBHP como oxidante, a 80 °C.

Catalisador	Oxidante	Co-catalisador	Conversão
1 mg	500 µL	20 mg	93,8 %
5 mg			94,3 %
10 mg			98,6 %

Ao observar os valores de conversão da Tabela 4.1, conjuntamente com a variação da quantidade de catalisador após as 24 h de reação catalítica, pode-se concluir que há um ligeiro aumento na percentagem de conversão quando se aumenta a quantidade de catalisador de 1 mg para 10 mg. Desta forma, predefiniu-se que nas restantes reações de oxidação a quantidade de catalisador a utilizar seria 10 mg.

Os valores apresentados na Tabela 4.2 correspondem aos valores de conversão das reações de oxidação do álcool benzílico, nas quais houve a variação da quantidade do oxidante, TBHP. Ao fim das 24 horas de reação, verificou-se que a quantidade de oxidante influencia a reação oxidativa, sendo a maior percentagem de conversão foi obtida a quando do uso de um volume de 500 µL de TBHP.

Tabela 4.2 – Condições reacionais usadas na oxidação do álcool benzílico catalisada por Cu-Trim, na presença de TEMPO como co-catalisador e alterando a quantidade de TBHP (oxidante), a 80 °C.

Oxidante	Catalisador	Co-catalisador	Conversão
250 µL	10 mg	20 mg	95,5 %
500 µL			98,6 %

O efeito da quantidade de co-catalisador foi também estudado nas seguintes reações catalíticas (Tabela 4.3), ao fim de um ciclo reacional de 24 horas.

Tabela 4.3 – Condições reacionais usadas na oxidação do álcool benzílico catalisada por Cu-Trim, na presença de diferentes quantidades de TEMPO como co-catalisador e usando-se TBHP como oxidante, a 80 °C.

Co-catalisador	Catalisador	Oxidante	Conversão
10 mg	10 mg	500 µL	99,5 %
20 mg			98,6 %

Pelos dados de conversão apresentados na Tabela 4.3, verifica-se que a quantidade de co-catalisador não é um fator determinante na reação, porque a diferença entre as conversões obtidas não é significativa. Curiosamente, observa-se uma conversão ligeiramente superior na presença de menor quantidade de co-catalisador.

Após otimização do sistema verificou-se que as melhores condições de reação corresponderiam a 10 mg de catalisador, 500 µL de oxidante e 10 mg de co-catalisador, uma vez que se obteve uma maior conversão de álcool benzílico, cerca de 99,5 %. O produto maioritário da reação é o ácido benzóico com uma seletividade de 63,9 %, estando ainda presentes na reação produtos em quantidades menores, como o benzaldeído e outros compostos que não foram identificados.

4.3 Estudos Catalíticos com os Compósitos POMs@Cobre-Trimesato

Os compósitos com polioxometalatos do tipo monolacunar ($PW_{11}@Cu\text{-Trim}$) e do tipo mono-substituído ($PW_{11}Co@Cu\text{-Trim}$), foram igualmente testados na reação de oxidação do álcool benzílico no entanto, apesar da presença do POM incorporado no Cu-Trim não se observou atividade catalítica destes compósitos.

Adicionalmente, estes materiais compósitos foram investigados como catalisadores em oxidação de cicloalceno e de estireno. De facto, a oxidação de alcenos e cicloalcenos é largamente investigada devido ao elevado interesse aplicativo dos seus produtos oxidativos, os respetivos epóxidos.

4.3.1 Compósito com polioxometalato do tipo monolacunar

O substrato *cis*-cicloocteno é aplicado como um substrato de referência para o estudo catalítico das reações de oxidação de cicloalcenos, uma vez que é relativamente fácil de oxidar e produz um número reduzido de produtos, facilitando o estudo e a otimização do sistema catalítico.

Encontra-se exemplificada na Figura 4.2 a equação química correspondente à reação de oxidação do *cis*-cicloocteno, originando o 1,2-epoxíciclooctano como único produto.

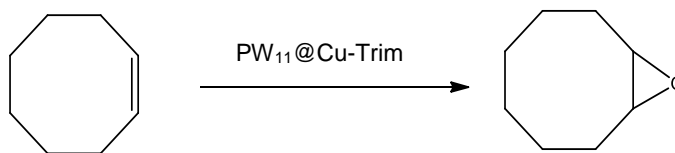


Fig. 4.2 – Equação química da reação de oxidação do *cis*-cicloocteno catalisada pelo compósito $PW_{11}@Cu-Trim$.

A reação de oxidação do *cis*-cicloocteno foi estudada utilizando-se dois diferentes oxidantes, o H_2O_2 e o TBHP. Este estudo foi realizado utilizando-se o compósito $PW_{11}@Cu-Trim$ como catalisador heterogéneo. De fato, este compósito foi escolhido como catalisador heterogéneo para a reação de oxidação do *cis*-cicloocteno dado que, na literatura se encontra referenciado que o POM do tipo monolacunar PW_{11} é um bom catalisador homogéneo para a oxidação do *cis*-cicloocteno.⁵

Nas reações catalíticas seguintes utilizou-se o substrato *cis*-cicloocteno, os oxidantes H_2O_2 e TBHP, o catalisador $PW_{11}@Cu-Trim$, o co-catalisador TEMPO, e como solvente o acetonitrilo.

Os resultados obtidos para as várias condições testadas, ao fim de um ciclo de reacional de 24 h encontram-se sumarizadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Conversão ao fim de 24 h de reação para a oxidação do *cis*-cicloocteno em diferentes condições de reação, catalisadas por $PW_{11}@Cu-Trim$, utilizando o H_2O_2 ou o TBHP como oxidante e o TEMPO como co-catalisador.

Reação	Catalisador	Co-catalisador	Oxidante	Temperatura	Conversão
A	10 mg	0 mg	H_2O_2 125	50 °C	2,8 %
B		20 mg	μL		6,8 %
C			H_2O_2 250		21,6 %
D			μL		15,8 %
E			TBHP 500	80 °C	86,5 %
			μL		

É possível constatar que a presença de co-catalisador não tem uma influência marcante na reação catalítica. Este aspeto pode ser observado nas reações **A** e **B**,

onde ocorreu a adição do co-catalisador e o aumento da conversão não foi significativo.

Por outro lado, a natureza e quantidade de oxidante usado, bem como a temperatura reacional aplicada influenciam a eficiência do catalisador $PW_{11}@Cu$ -Trim na oxidação do cis-ccloocteno. Observa-se um aumento do valor de conversão com o aumento da quantidade de oxidante, sendo o TBHP o oxidante mais eficaz para este tipo de sistemas reacionais. A acompanhar o aumento de temperatura de 50 °C para 80 °C (reações **D** e **E**) o valor da conversão aumentou consideravelmente, observando-se um aumento acentuado no valor quando o oxidante é TBHP e a reação ocorre a 80°C.

A reação com maior valor de conversão neste estudo foi realizada nas seguintes condições: 10 mg de catalisador, 20 mg de co-catalisador, 500 µL de oxidante a 80°C. Nestas condições, o catalisador $PW_{11}@Cu$ -Trim mostrou ser 100% seletivo para o epóxido formado (Fig. 4.2).

4.3.2 Compósito com polioxometalato do tipo mono-substituído de cobalto

O estireno é um composto precursor de diversos polímeros tais como o polivinilestireno e o poliestireno, e por isso muito usado na indústria química. A oxidação de estireno a benzaldeído envolve clivagem de ligações. A clivagem de olefinas é um processo muito usado em síntese orgânica, pois permite a adição de átomos de oxigénio em moléculas e desta forma originar grupos carbonilo.¹¹

O desempenho catalítico do catalisador heterogéneo $PW_{11}Co@Cu$ -Trim foi investigado na reação de oxidação de estireno, utilizando-se o TBHP como oxidante, o solvente acetonitrilo a 50°C. Encontra-se exemplificada na Figura 4.3 a equação química correspondente à reação de oxidação do estireno.

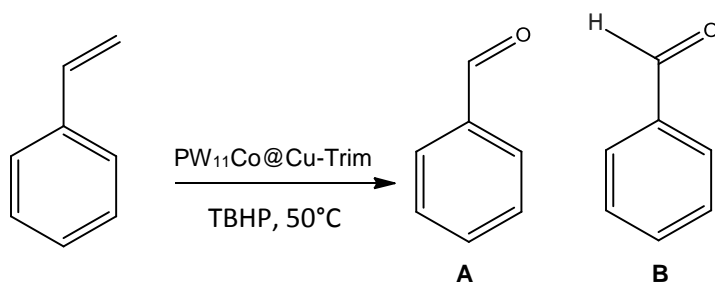


Fig. 4.3 – Equação química da reação de oxidação do estireno catalisada pelo compósito $PW_{11}Co@Cu$ -Trim;
A – Benzaldeído; **B** – Acetofenona.

A escolha criteriosa da reação de oxidação de estireno para estudar a eficiência catalítica do composto $PW_{11}Co@Cu-Trim$, baseou-se em relatos na literatura que indicam o $PW_{11}Co$ como um dos polioxometalatos mono-substituídos cataliticamente ativo nestas reação.¹²

Na representação gráfica da Figura 4.4 apresenta-se a variação da conversão de estireno ao longo do tempo, na presença de TBHP (oxidante) e de $PW_{11}Co@Cu-Trim$ como catalisador heterogêneo.

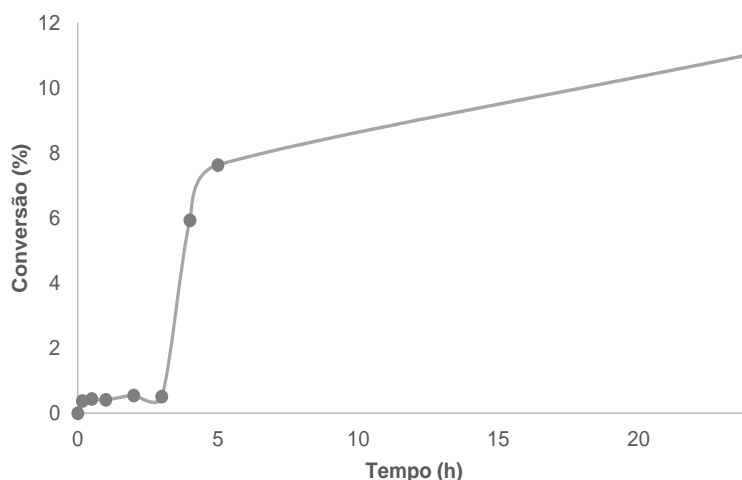


Fig. 4.4 – Variação da conversão do estireno ao longo do tempo para a reação de oxidação de estireno, catalisada por $PW_{11}Co@Cu-Trim$, na presença de TBHP como oxidante, a 50 °C.

Na Figura 4.4 está representada a variação da conversão de estireno ao longo do tempo. Verifica-se um período de indução da reação durante as primeiras 3 h de reação consequente a inativação do oxidante. Posteriormente, a conversão aumentou significativamente no entanto, no fim do ciclo reacional de 24h o valor da conversão foi ainda assim bastante baixo.

O produto maioritário na reação de oxidação do estireno foi o benzaldeído com uma seletividade de 100%. No entanto, apesar da elevada seletividade do catalisador $PW_{11}Co@Cu-Trim$, a sua eficiência necessita de ser melhorada por otimização das condições reacionais que passam pela aplicação do H_2O_2 como oxidante, da utilização de TEMPO como co-catalisador assim como, a avaliação da influência da temperatura.

4.4 Referências

1. Clark, J. H., *Green Chemistry*, **1999**, 1, 1.
2. Wang, R., Zhang, G., Zhao, H., *Catalysis Today*, **2010**, 149, 117.
3. Balula, S. S., Cunha-Silva, L., Santos, I. C. M. S., Estrada, A. C., Fernandes, A. C., Cavaleiro, J. A. S., Pires, J., Freire, C., Cavaleiro, A. M. V., *New Journal of Chemistry*, **2013**, 37, 2341.
4. Evans, S., Lindsay, S., John, R., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **2001**, 2, 174.
5. Granadeiro, C. M., Barbosa, A. D. S., Silva, P., Paz, F. A., Saini, V. K., Pires, J., Castro, B., Balula, S. S., Cunha-Silva, L., *Applied Catalysis A: General*, **2013**, 453, 316.
6. Ribeiro, S., Barbosa, A. D. S., Gomes, A. C., Pillinger, M., Gonçalves, I. S., Cunha-Silva, L., Balula, S. S., *Fuel Processing Technology*, **2013**, 116, 350.
7. Ribeiro, S., Granadeiro, C. M., Silva, P., Paz, F. A., de Biani, F. F., Cunha-Silva, L., Balula, S. S., *Catalysis Science & Technology*, **2013**, 3, 2404.
8. Granadeiro, C. M., Silva, P., Saini, V. K., Paz, F. A., Pires, J., Cunha-Silva, L., Balula, S. S., *Catalysis Today*, **2013**, 218–219, 35.
9. Choudhary, V. R., Chaudhari, P. A., Narkhede, V. S., *Catalysis Communications*, **2003**, 4, 171.
10. Mahdavi, V., Mardani, M., *Journal of Chemical Sciences*, **2012**, 124, 1107.
11. Gomes, A. C., Ferreira, M. J., Bruno, S. M., Bion, N., Ferreira, P., Valente, A. A., Pillinger, M., Rocha, J., Gonçalves, I. S., *Dalton Transactions*, **2013**, 42, 14612.
12. Balula, S. S., Granadeiro, C. M., Barbosa, A. D. S., Santos, I. C. M. S., Cunha-Silva, L., *Catalysis Today*, **2013**, 210, 142.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os polímeros de coordenação porosos destacaram-se nas últimas duas décadas como uma importante família de materiais porosos, devido às suas estruturas ordenadas e às potenciais aplicações, em diversas áreas industriais e tecnológicas.

O projeto de investigação desta dissertação de mestrado baseou-se na síntese e caracterização de quatro diferentes polímeros de coordenação, nomeadamente, Cu-Trim (3D), Cu-Tere, Cu-Atere e Cu-Isof (2D). Adicionalmente o composto Cu-Trim foi utilizado como material de suporte para preparação de catalisadores heterogêneos e posteriormente, foi avaliado o seu desempenho catalítico em reações de oxidação.

Na primeira fase do trabalho preparou-se uma família de polímeros de coordenação, derivados de ácidos benzeno-polícarboxílicos, através da otimização de métodos de síntese hidro/solvotérmica, síntese assistida por micro-ondas e síntese à temperatura ambiente (apenas para o Cu-Trim). Estes materiais foram caracterizados por diferentes técnicas, tais como espectroscopia de infravermelho, difração de raio-X de pó e microscopia eletrónica de varrimento.

Após a caracterização dos polímeros de coordenação isolados verificou-se que o polímero de coordenação Cu-Trim foi preparado com êxito pelos métodos de síntese solvotérmica, assistida por micro-ondas e à temperatura ambiente. No entanto, existem algumas diferenças de morfologia das partículas isoladas pelos vários métodos, observando-se que o método solvotérmico originou materiais mais cristalinos relativamente às restantes sínteses. No caso do polímero de coordenação Cu-Tere, foram obtidos em ambas as sínteses (solvotérmica e assistida por micro-ondas) materiais com partículas bem definidos, regulares e com a mesma fase cristalina. Já no caso do polímero Cu-Atere, embora se confirme a existência do ligando na rede cristalina, os espectros de infravermelho e os padrões de difração de raio-X de pó correspondentes às duas sínteses são distintos. Naturalmente verificaram-se ainda diferenças significativas na morfologia das partículas, embora no método solvotérmico os cristais exibam formas mais regulares comparativamente com o método assistido por micro-ondas. Por fim, o polímero Cu-Isof apresenta fases cristalinas diferentes em ambas as sínteses sendo que, o material obtido por síntese solvotérmica encontra-se numa fase cristalina com partículas de textura e morfologia regular relativamente ao material conseguido por síntese assistida por micro-ondas.

Na segunda parte do trabalho, utilizou-se o polímero de coordenação 3D poroso Cu-Trim, sintetizado anteriormente pelo método solvotérmico, como material de suporte na preparação de dois compósitos por incorporação de polioxometalatos do tipo Keggin.

Os materiais compósitos $PW_{11}@Cu-Trim$ e $PW_{11}Co@Cu-Trim$ foram preparados e isolados por encapsulação com o anião monolacunar (PW_{11}) e com o anião monosubstituído ($PW_{11}Co$), respetivamente. A caracterização destes compósitos por

espectroscopia de absorção no IV demonstrou que em ambos os materiais é visível o conjunto de bandas vibracionais características das ligações dos polioxometalatos ($P-O_a$; $W-O_b-W$; $W-O_c-W$; $W-O_d$) e dos grupos funcionais presentes no polímero de coordenação. Na análise de difração de raios-X de pós verificou-se que o polímero de coordenação Cu-Trim mantém a sua integridade estrutural em ambos os materiais compósitos, após a incorporação dos respetivos polioxometalatos. O estudo de SEM/EDS confirmou-se a existência de elementos de carbono, oxigénio, cobre e tungsténio em ambos os compósitos, confirmando-se a incorporação dos polioxometalatos na rede do polímero de coordenação.

A atividade catalítica do polímero de coordenação Cu-Trim foi avaliada em reações de oxidação do álcool benzílico na presença de terc-butil hidroperóxido. Após a otimização das condições reacionais do sistema oxidativo concluiu-se que o material é cataliticamente ativo, tendo-se obtido como produto maioritário o ácido benzóico.

O compósito $PW_{11}@Cu$ -Trim foi testado na reação de oxidação do *cis*-cicloocteno, na presença de peróxido de hidrogénio e terc-butil hidroperóxido. Verificou-se que o oxidante e a temperatura influenciavam a catálise oxidativa deste substrato uma vez que, na presença de terc-butil hidroperóxido e a uma temperatura de 80 °C a reação apresentou 100% de seletividade para o 1,2-epoxiciclooctano. Na reação catalítica do estireno utilizou-se o oxidante terc-butil hidroperóxido com o catalisador $PW_{11}Co@Cu$ -Trim. Embora o compósito seja cataliticamente ativo, a conversão de estireno ao longo do tempo teve sempre um valor baixo.

Em termos de perspetivas futuras, e uma vez que os resultados aqui apresentados resultam de um trabalho feito num curto espaço de tempo (menos de um ano), creio que estes sistemas promissores devem ser mais explorados. Nomeadamente, os métodos de sínteses poderão ser mais otimizados, em particular a síntese assistida por micro-ondas que parece não ter resultado em alguns polímeros de coordenação. Por outro lado, os materiais compósitos do tipo $POM@Cu$ -Trim deverão ser mais estudados como potenciais catalisadores heterogéneos pois os resultados preliminares mostraram que estes materiais são ativos em reações de oxidação.

CAPÍTULO 6

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo descrever-se-ão os reagentes e solventes utilizados, assim como os equipamentos e os diversos métodos usados na preparação e caracterização dos polímeros de coordenação Cu-Trim, Cu-Tere, Cu-Atere e Cu-Isof e dos materiais compósitos $PW_{11}@Cu\text{-Trim}$ e $PW_{11}Co@Cu\text{-Trim}$. Posteriormente, são descritos os diferentes procedimentos das reações catalíticas.

6.1 Reagentes e Solventes

Todos os reagentes utilizados na preparação dos polímeros de coordenação foram adquiridos comercialmente e usados sem nenhum processo de purificação prévio à sua utilização.

Nas sínteses destes materiais utilizaram-se os seguintes reagentes, nitrato de cobre (II) trihidratado [$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, Sigma-Aldrich, 99%], acetato de cobre (II) monohidratado [$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, Sigma-Aldrich, 99%], nitrato de cobre (II) hemi(pentahidratado) [$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$, Sigma-Aldrich, 98%], ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (H_3Trim , Sigma-Aldrich, 95%), ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (H_2Tere , Sigma-Aldrich, 98%), ácido benzeno-2-amino-1,4-dicarboxílico (H_2Atere , Sigma-Aldrich, 99%), ácido benzeno-1,3-dicarboxílico (H_2Isof , Sigma-Aldrich, 99%), *cis*-cicloocteno (Sigma-Aldrich, 95%), álcool benzílico (Sigma-Aldrich, 98%), estireno (Sigma-Aldrich, 99%), 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO, Sigma-Aldrich, 99%), solução de terc-butil hidroperóxido (TBHP, Sigma-Aldrich, 70% em água) e uma solução de peróxido de hidrogénio (H_2O_2 , Sigma-Aldrich, 30% em água).

Os solventes usados nas sínteses dos polímeros de coordenação foram: etanol absoluto (Panreac), trietilamina (Merck, $\geq 99,5\%$), dimetilformamida (Sigma-Aldrich, 99,8%), acetona (Pronalab) e acetonitrilo (min. 99,9%, Fisher Chemical).

6.2 Equipamentos e métodos

Na preparação e caracterização dos polímeros de coordenação e dos materiais compósitos foram utilizados os seguintes equipamentos e métodos:

Forno de aquecimento elétrico MEMMERT UF30Plus;

Forno de micro-ondas monomodo CEM Discover;

Centrífuga Sigma 3-30k (rotor 19776-H) a 12000 rpm durante 10 minutos;

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos no espectrómetro PerkinElmer BX FTIR em modo de transmitância, na gama de números de onda de 400 a 4000 cm^{-1} .

Os difratogramas de raios-X de pós foram realizados no Laboratório central de análise da Universidade de Aveiro usando de um difratómetro X'Pert MPD Philips (com radiação-X Cu $K_{\alpha 1,2}$, $\lambda_1 = 1,540598 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,544426 \text{ \AA}$), equipado com detetor X'Celerator e um suporte para amostras acoplado a uma lente para focagem Bragg-Brentano, com 40 kV, 50 mA. Os dados de intensidade foram obtidos por método de contagem de passo em modo contínuo (passo de $0,02^\circ$) num alcance de ca. $3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$.

As micrografias de SEM e os espectros de EDS foram efetuadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), num microscópio eletrónico de varrimento de alta resolução FEI Quanta 400 FEG ESEM, equipado com um espectrómetro de microanálise de raios-X EDAX Genesis X4M. As amostras foram colocadas em alto vácuo, tendo sido usado um feixe de eletrões de 10 keV, sendo o intervalo de deteção de 50 segundos, para a aquisição dos espectros de EDS. As micrografias de SEM foram adquiridas no modo de eletrões secundários (ES) e no modo de eletrões retrodifundidos (ER).

Os cromatogramas realizados para avaliação das reações catalíticas foram obtidos num cromatógrafo gasoso V3800 GC-FID, utilizando o H_2 como gás condutor (55 mL/s) e coluna capilar de sílica Supelco SPB-5 (30 m x 0,25 mm i.d., 25 μm de espessura de filme).

6.3 Síntese dos Polímeros de Coordenação

Cobre-Trimesato

Síntese Solvotérmica (ST): O polímero de coordenação Cu-Trim-ST foi preparado por adaptação do procedimento descrito na literatura por Lee e seus colaboradores.¹ Resumidamente, dissolveu-se $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,8 mmol) em água desionizada (5 mL), e H_3Trim (0,5 mmol) em etanol (5 mL), as quais foram introduzidas num reator de Teflon. A solução resultante foi agitada durante 10 minutos e, posteriormente, o vaso reacional foi inserido num autoclave de aço e colocado num forno elétrico à temperatura de 403 K durante 12 horas. Após arrefecimento da solução até à temperatura ambiente, o material foi isolado por tripla centrifugação e purificado com etanol. No fim obteve-se um sólido cristalino com coloração azul.

Síntese Assistida por Micro-ondas (MW): O material Cu-Trim-MW foi preparado por adaptação de um procedimento experimental previamente descrito na literatura.² Dissolveram-se H_3Trim (0,42 mmol) e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,76 mmol) numa mistura de água/etanol (1:1, 5 mL), e transferiu-se a solução resultante para um vaso reacional de micro-ondas, deixando-se sob agitação durante 10 minutos. Posteriormente, o vaso foi transferido para o micro-ondas e irradiado durante 1 hora à temperatura de 413 K. Após arrefecimento lento da solução até à temperatura ambiente procedeu-se à tripla centrifugação e purificação com uma solução de água/etanol. O sólido obtido apresentava coloração azul.

Síntese à Temperatura Ambiente (TA): O polímero de coordenação Cu-Trim-TA foi obtido de acordo com o método descrito na literatura.³ Esta síntese consistiu na dissolução de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4,73 mmol) numa solução contendo dimetilformamida/água/etanol (1:1:1, 12 mL), e o ligando orgânico H_3Trim (2,38 mmol) dissolvido separadamente numa solução do mesmo tipo. As duas soluções foram transferidas para um vaso reacional e misturadas com agitação magnética durante 5 minutos, até se obter uma solução homogénea. Posteriormente, adicionou-se lentamente e sob agitação trietilamina (0,5 mL), e manteve-se a agitação durante 23 horas, obtendo-se um sólido de coloração azul. A etapa de centrifugação e de purificação foi realizada do mesmo modo que nas sínteses acima descritas, mas o solvente usado foi a dimetilformamida.

Cobre-Tereftalato

Síntese Solvotérmica: O material Cu-Tere-ST foi preparado usando uma adaptação de um procedimento previamente descrito na literatura.⁴ Num reator de Teflon foram dissolvidos $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,501 mmol) e H_2Tere (0,501 mmol) em dimetilformamida (10 mL), e deixou-se sob agitação durante 10 minutos. O reator foi inserido na autoclave de aço e colocado no forno elétrico, durante 36 horas à temperatura de 383 K. Após arrefecimento lento até à temperatura ambiente, isolou-se um sólido cristalino azul, ao qual se efetuou uma tripla purificação com dimetilformamida.

Síntese Assistida por Micro-ondas: O procedimento usado na síntese do material Cu-Tere-MW foi análogo ao procedimento descrito anteriormente para o Cu-Tere-ST. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,250 mmol) e H_2Tere (0,250 mmol) foram dissolvidos em dimetilformamida (5 mL), e a solução resultante foi colocada num vaso reacional de micro-ondas, sob irradiação à temperatura de 383 K durante 2 horas. O processo de lavagem e purificação do sólido azul obtido foi realizado da mesma forma que no caso do material Cu-Tere-ST.

Cobre-Aminotereftalato

Síntese Solvotérmica: O material Cu-Atere-ST foi isolado usando um procedimento experimental similar ao descrito na literatura para o polímero de coordenação Cu-Tere-ST: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,501 mmol) e H_2Atere (0,501 mmol) foram dissolvidos em dimetilformamida (10 mL), e a solução obtida foi colocada num reator de Teflon deixando-se em agitação durante 10 minutos. Após o reator ter sido inserido na autoclave de aço foi colocado no forno elétrico durante 36 horas à temperatura de 383 K. Por fim, realizou-se a separação do material por centrifugação e a purificação da mesma forma que para o material Cu-Tere-ST. O sólido obtido apresentava uma coloração azul.

Síntese Assistida por Micro-ondas: O procedimento utilizado na preparação do material Cu-Tere-ST foi idêntico ao que se usou na síntese do Cu-Atere-MW, com as seguintes adaptações: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,250 mmol), H_2Atere (0,250 mmol) e dimetilformamida (5 mL). Colocou-se a solução num vaso reacional de micro-ondas, sob irradiação à temperatura de 383 K durante 1 horas. O sólido isolado obtido apresentava coloração azul.

Cu-Isof

Síntese Solvotérmica: O método de preparação do polímero de coordenação Cu-Isof-ST encontra-se descrito na literatura.⁵ Preparou-se uma solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (1,00 mmol) e H_2Isof (0,999 mmol) em água desionizada (5 mL), num reator de Teflon. Deixou-se em agitação durante 10 minutos, e posteriormente inseriu-se o reator num autoclave de aço, o qual foi colocado no forno elétrico à temperatura de 473 K durante 72 h. Após arrefecimento da solução, o material foi isolado por tripla centrifugação e purificado com uma mistura de etanol/água/acetona, sólido obtendo-se um sólido cristalino com coloração verde.

Síntese Assistida por Micro-ondas: O material Cu-Isof-MW foi isolado através da adaptação do procedimento de síntese usado no caso do Cu-Isof-ST. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (0,625 mmol) e H_2Isof (0,624 mmol) foram dissolvidos em água desionizada (3,1 mL) e a solução foi colocada num vaso reacional de micro-ondas. Após 10 minutos de agitação vigorosa, inseriu-se no forno micro-ondas e irradiou-se durante 1,5 horas à temperatura de 453 K. As etapas de centrifugação e de purificação foram realizadas do mesmo modo descrito para o material Cu-Isof-ST, obtendo-se um material com coloração verde.

6.4 Síntese dos Compósitos $\text{PW}_{11}@\text{Cu-Trim}$ e $\text{PW}_{11}\text{Co}@\text{Cu-Trim}$

Os polioxometalatos $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PW_{11}) e $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (PW_{11}Co) foram utilizados para preparação dos materiais compósitos. Ambos os polioxometalatos foram gentilmente cedidos pelo grupo da Dra. Salete Balula, e por isso não serão descritos os seus procedimentos de síntese.

Os procedimentos de preparação dos dois compósitos acima mencionados foram adaptados do procedimento de síntese de um compósito contendo o anião Keggin ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) imobilizado no polímero de coordenação Cu-Trim.⁶

Síntese do material compósito $\text{PW}_{11}@\text{Cu-Trim}$: A preparação deste material foi efetuada *in situ* procedendo-se à síntese do polímero de coordenação na presença do polioxometalato. Preparou-se uma solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,73 mmol) e $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0,094 mmol) em água desionizada (3,35 mL), e uma segunda solução de H_3BTC (1,38 mmol) em etanol absoluto (6,65 mL). Deixaram-se ambas as soluções em agitação até ficarem completamente homogénea. Posteriormente, juntaram-se as

duas soluções num vaso de teflon, o qual foi inserido num autoclave de aço e colocado num forno elétrico a 383 K durante 16 horas. Após o arrefecimento até à temperatura ambiente, retirou-se o vaso de teflon do autoclave e procedeu-se à purificação do material compósito, que consistiu em múltiplas lavagens com etanol.

Síntese do material compósito $PW_{11}Co@Cu$ -Trim: Utilizou-se um procedimento idêntico ao descrito no caso do $PW_{11}@Cu$ -Trim usando: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (1,73 mmol), $K_5PW_{11}CoO_{39} \cdot yH_2O$ (0,094 mmol) em água desionizada (3,35 mL), H_3BTC (1,38 mmol) e de etanol absoluto (6,65 mL).

6.5 Estudos Catalíticos

Reação de oxidação do álcool benzílico: Preparou-se uma mistura reacional com o polímero de coordenação Cu -Trim, TEMPO, 1,5 mL de acetonitrilo, 52 μL de álcool benzílico (0,5 mmol) e *tert*-butil hidroperóxido num reator catalítico, sob agitação a uma temperatura constante de 80 °C. Retirou-se uma alíquota às 24 horas para um *ependorf*, diluiu-se em 100 μL de acetonitrilo e centrifugou-se.

Reação de oxidação do *cis*-cicloocteno: Preparou-se uma mistura com 10 mg de $PW_{11}@Cu$ -Trim em 1,5 mL de acetonitrilo, 65 μL de *cis*-cicloocteno (0,5 mmol) e peróxido de hidrogénio ou *tert*-butil hidroperóxido num reator catalítico, sob agitação a uma temperatura constante de 50 °C ou 80 °C. Retirou-se uma alíquota às 24 horas para um *ependorf*, dilui-se em 100 μL de acetonitrilo e centrifugou-se.

Reação de oxidação do estireno: Preparou-se uma mistura reacional com 10 mg de $PW_{11}Co@Cu$ -Trim com 1,5 mL de acetonitrilo, 110 μL de estireno (1 mmol) e 500 μL de *tert*-butil hidroperóxido (4 mmol) num reator catalítico, sob agitação a uma temperatura de 50 °C. Retirou-se uma alíquota às 24 horas para um *ependorf*, dilui-se em 100 μL de acetonitrilo e centrifugou-se. Este passo foi repetido ao fim de 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 3 horas, 4 horas, 5 horas e 24 horas.

6.6 Referências

1. Lee, J. Y., Li, J., Jagiello, J., *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 2527.
2. Seo, Y.-K., Hundal, G., Jang, I. T., Hwang, Y. K., Jun, C.-H., Chang, J.-S., *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 119, 331.
3. Brinda, L., Rajan, K. S., Rayappan, J. B. B., *Journal of Applied Sciences*, **2012**, 12, 1778.
4. Carson, C. G., Hardcastle, K. I., Schwartz, J., Liu, X. T., Hoffmann, C., Gerhardt, R. A., Tannenbaum, R., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, 2338.
5. Lee, H. K., Min, D., Cho, B.-Y., Lee, S. W., *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2004**, 25, 1955.
6. Wee, L. H., Bajpe, S. R., Janssens, N., Hermans, I., Houthoofd, K., Kirschhock, C. E. A., Martens, J. A., *Chemical Communications*, **2010**, 46, 8186.

ANEXO

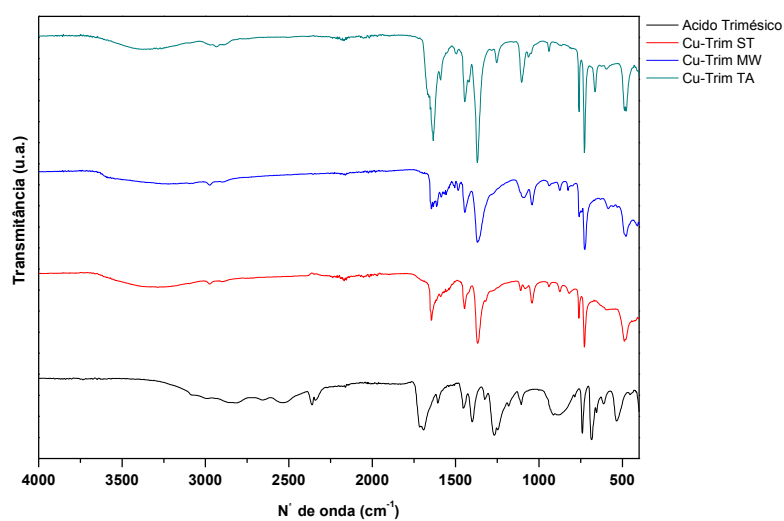


Fig. A.1 - Espectros de absorção no infravermelho, no intervalo de número de onda 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹, correspondentes ao ligando trimésico e aos materiais Cu-Trim sintetizados pelos diversos métodos.

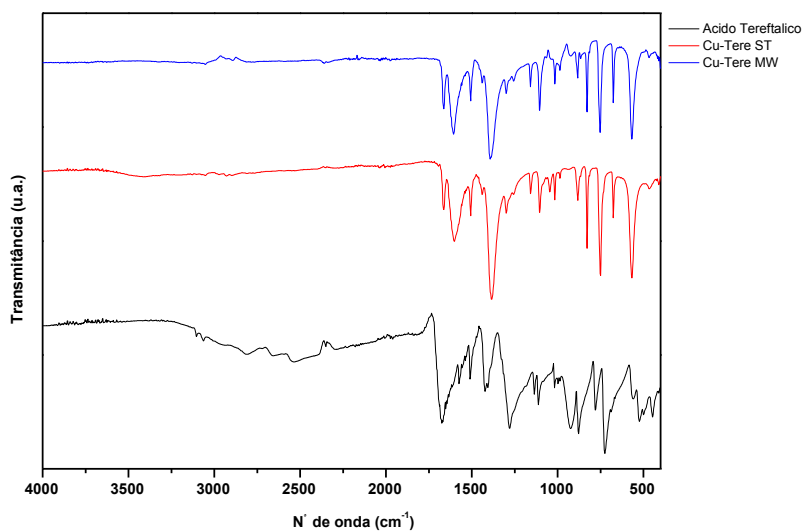


Fig. A.2 – Espectros de absorção no infravermelho correspondentes ao ligando tereftálico e aos compostos Cu-Tere sintetizados pelos métodos: ST – síntese solvotérmica; MW – síntese assistida por micro-ondas, no intervalo de número de onda 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

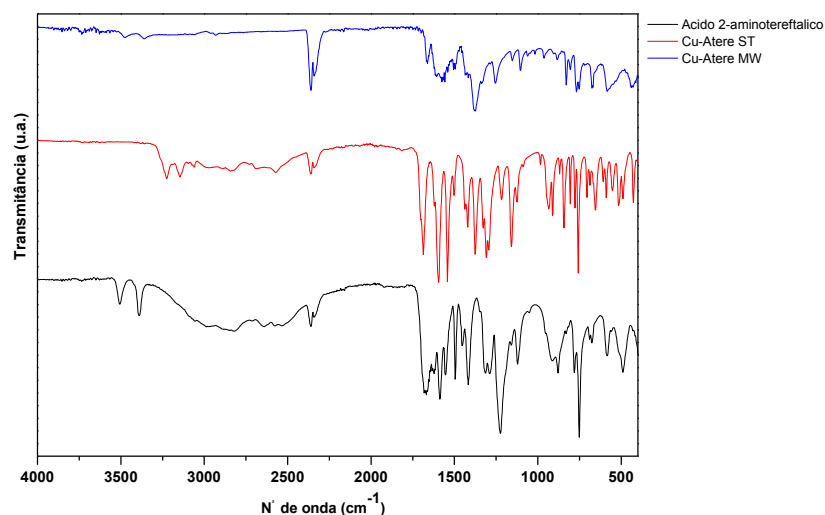


Fig. A.3 – Espectros de infravermelhos do ligando ácido 2-aminotereftálico e dos polímeros de coordenação Cu-Atere; ST – síntese solvotérmica; MW – síntese assistida por micro-ondas, no intervalo de número de onda 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

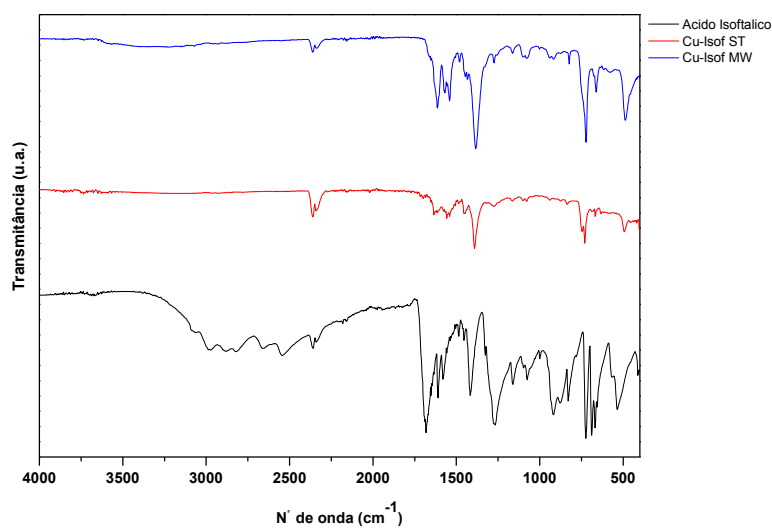


Fig. A.4 – Espectros de infravermelhos no intervalo de número de onda 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , do ligando ácido 2-aminotereftálico e dos polímeros de coordenação Cu-Atere; ST – síntese solvotérmica; MW – síntese assistida por micro-ondas.

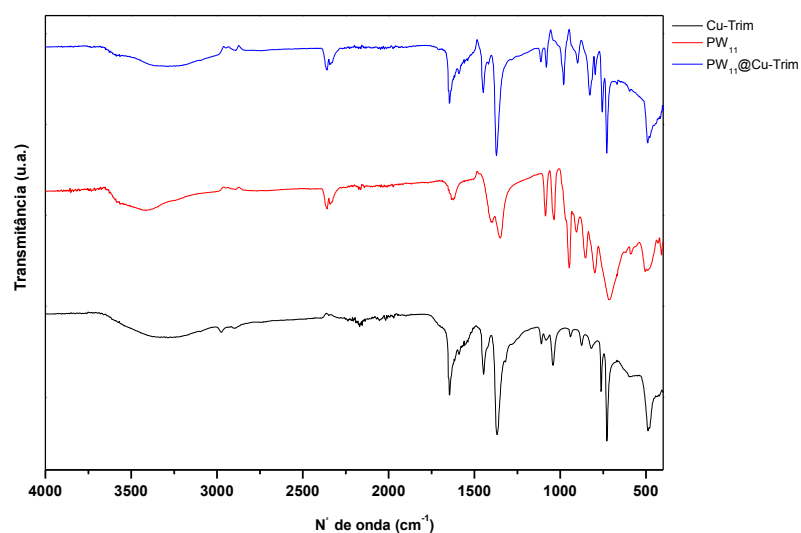


Fig. A.5 – Espectros de infravermelho do polímero de coordenação Cu-Trim, do polioxometalato PW_{11} e do material compósito $\text{PW}_{11}@\text{Cu-Trim}$, no intervalo de número de onda 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

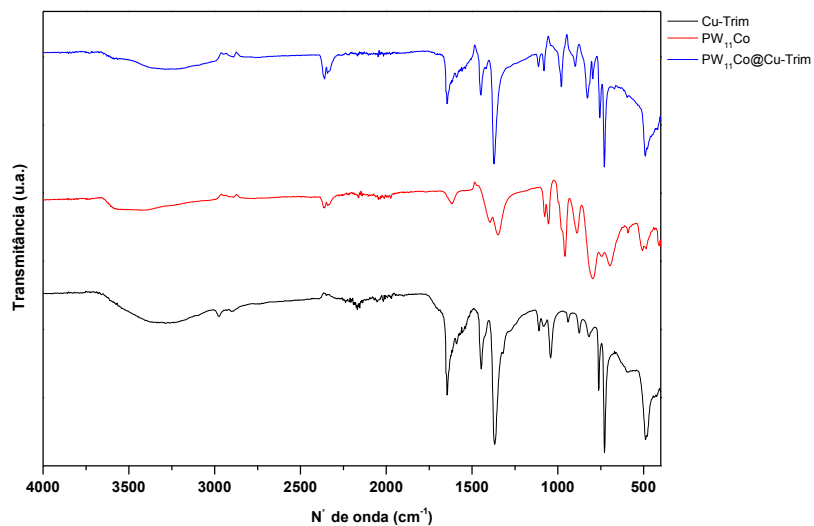


Fig. A.6 - Espectros de infravermelhos do polímero de coordenação Cu-Trim, do polioxometalato PW_{11}Co e do material compósito $\text{PW}_{11}\text{Co}@\text{Cu-Trim}$, no intervalo de número de onda 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .